

Untersuchungen zum Einsatz des Negativresistmaterials SU-8 in der LIGA-Technik

**von Diplom-Geologin
Antje Schütz
aus Lüneburg**

**von der Fakultät V – Verkehrs- und Maschinensysteme
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doktorin der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -**

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. L. Dorn

**Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. H. Lehr
Prof. Dr. rer. nat. M. Schmidt**

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 22.4.2004

Berlin 2004

D 83

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Konstruktion, Mikro- und Medizintechnik, Fachgebiet Mikrotechnik, der Technischen Universität Berlin.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Heinz Lehr möchte ich herzlich für die wohlwollende Unterstützung, die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit, die wissenschaftliche Betreuung, die vielen wertvollen Anregungen sowie die konstruktive Durchsicht des Manuskripts danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Martin Schmidt für die Anregung zu dieser Arbeit, seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft, seine tatkräftige Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten sowie seinen fachlichen Rat.

Bei Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Lutz Dorn bedanke ich mich für das freundliche Interesse an meiner Arbeit sowie für die Übernahme des Vorsitzes im Promotionsausschuss.

Herrn Dipl.-Ing. Matthias Hermann möchte ich für die intensive Zusammenarbeit bei den Untersuchungen zur Abformung von Mikrostrukturen an der Heisspräganlage danken.

Dank schulde ich auch Herrn Dipl.-Ing. Achim Zehender für die gute Zusammenarbeit bei der Arbeit an der Kupfergalvanik.

Allen Mitarbeitern des Instituts sei für die freundliche und tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten gedankt.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Detlef Schnee und Achim Schneider aus der Institutswerkstatt, die mit Geduld und Geschick Vorrichtungen zur Durchführung der Experimente fertigten.

Ganz außerordentlich möchte ich mich aber bei Frau Dr. med. Helena Lehr bedanken, die mich mit unerschöpflicher Tatkraft und Frohsinn unterstützte, das Manuskript kritisch durcharbeitete und mir den Weg zur Vollendung dieser Arbeit wies.

Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit betraf Untersuchungen zur Tauglichkeit des Negativresistmaterials SU-8 im Gesamtprozess des LIGA-Verfahrens. Hierzu wurden erstmals die Belichtungs- sowie die Aufbereitungsparameter von SU-8 bei der Röntgentiefenlithographie systematisch bestimmt. Hauptkriterien waren Strukturgenauigkeit und Formstabilität. Insgesamt zeigte es sich, dass die Prozessparameter von SU-8, verglichen mit dem bisher eingesetzten Positivresist PMMA, erheblich genauer eingehalten werden müssen, damit ausreichend präzise und stabile Mikrostrukturen bei den Folgeschritten zur Tiefenlithographie, der galvanischen Abformung sowie dem Heissprägen oder Spritzgießen zu Verfügung stehen. Weitere Untersuchungen betrafen die Verträglichkeit der SU-8 Mikrostrukturen mit den verschiedenen Galvanikbädern sowie die Resistentfernung nach der Belichtung.

Um zu einer systematischen Beschreibung des Einflusses der Synchrotronstrahlung (SR) beim Einsatz des SU-8 in der Röntgentiefenlithographie zu gelangen, wurde der Vergleich mit den bekannten Vorgängen bei der UV-Belichtung herangezogen: Durch Freisetzung katalytischer Protonen kommt es zur chemischen Verstärkung, wodurch eine hohe Empfindlichkeit des Resistmaterials SU-8 resultiert. Wesentliche Unterschiede zwischen der UV- und SR-Belichtung betreffen die Anzahl, die Verteilung, sowie die Art der Freisetzung der katalytischen Protonen. Dabei zeigen die in dieser Arbeit erstmals durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur Bestimmung des Vernetzungsgrads, dass die Zahl der durch direkte Photonen freigesetzten Protonen bei der SR-Belichtung nicht ausreicht, um einen der UV-Belichtung vergleichbaren Vernetzungsgrad hervorzurufen. Dass es, wie experimentell gezeigt, trotzdem zu vergleichbaren Vernetzungsgraden bei ähnlichem Energieeintrag pro Volumeneinheit kommt, ist auf die Wirkung von Sekundärelektronen bei der SR-Belichtung zurückzuführen. Die Anzahl der Photonen bei der Tiefenlithographie ist, verglichen mit der UV-Belichtung, um einen Faktor 1000 kleiner. Doch verfügen die SR-Photonen über eine tausendfach höhere Energie, was die Aussendung einer großen Zahl von Sekundärelektronen bewirkt, die eine entsprechend große Zahl katalytischer Protonen freisetzt und damit auch bei der SR-Belichtung eine hohe Empfindlichkeit des SU-8 bewirkt.

Verglichen mit dem bisher meist genutzten Standardresistmaterial PMMA führt der Einsatz des SU-8 in der Röntgentiefenlithographie zu wesentlich kürzeren Belichtungszeiten, so dass geringere Belichtungskosten entstehen. Darüber hinaus eröffnet der chemische Aufbau des SU-8 die Möglichkeit, stabile Mikrostrukturen direkt im Belichtungsprozess herzustellen. Da bei der Vernetzungsreaktion ein Duroplast mit einer vergleichsweise großen Festigkeit entsteht. Nachteilig gegenüber PMMA ist die äußerst schwierige Entschichtung des Resists nach Belichtung und Entwicklung, so dass sich der Einsatz von SU-8 nicht für alle Belange der Mikrofertigung eignet.

Zur Herstellung einer kostengünstigen, hochpräzisen Arbeitsmaske wurde ein Maskenfertigungsprozess auf Basis einer Glaskohlenstoffmembran entwickelt. Der entscheidende Vorteil liegt in der Herstellung von Zwischen- und Arbeitsmaske auf einem Substrat, da diese Art der Prozessführung prinzipiell eine höhere Präzision des Strukturübertrags ermöglicht, als die Anfertigung zweier separater Einzelmasken.

Die Optimierung der Abscheidung von Cu-Mikrostrukturen wurde durch den Einsatz einer rotierenden Kathode vorangetrieben. Dies ermöglicht, wie gezeigt werden konnte, eine deutliche Verringerung der im Randbereich von Mikrostrukturen auftretenden Randüberhöhung sowie insgesamt eine deutlich gleichmäßigere Abscheidung der Cu-Strukturen im gesamten Bereich.

Inhalt

1	Einleitung und Zielsetzung	7
2	LIGA Verfahren	9
2. 1	Verfahrensschritte	9
2. 1. 1	Einsatz der Synchrotronstrahlung in der Röntgen- und Röntgentiefenlithographie	10
2. 2	Genauigkeit der Strukturübertragung mit Synchrotronstrahlung	12
2. 3	Zur Strahlenchemie des PMMA	20
2. 4	Aufbau einer Prozesslinie am AZM (Anwenderzentrum Mikrotechnik)	21
2. 4. 1	Maskenherstellung	22
2. 4. 2	Lithographie	22
2. 4. 3	Galvanoformung	23
2. 4. 4	Heißprägen	30
2. 4. 5	Qualitätskontrolle	32
3	SU-8 als Resist für die Röntgentiefenlithographie	34
3. 1	Chemischer Aufbau und Reaktionsweise von SU-8	34
3. 2	Vergleich der UV- und SR- Belichtung von SU-8	39
3. 2. 1	Zusammensetzung und reaktive Komponenten des SU-8	39
3. 2. 2	Abschätzung der Dosis in der UV-Belichtung	40
3. 2. 3	Berechnung der Absorptionskoeffizienten in der SR Belichtung	42
3. 2. 4	Ergebnisse Vernetzungsspannungen	46
3. 3	SU-8 Lithographieprozess	48
3. 3. 1	Beschichtung	50
3. 3. 2	Trocknung	50
3. 3. 3	Belichtung	53
3. 3. 4	Vernetzung	53
3. 3. 5	Entwicklung	54
3. 3. 7	Entschichtung	55
4	Vergleich von PMMA und SU-8 als Resistmaterial für die Röntgentiefenlithographie	58
5	Charakterisierung von SU-8 Mikrostrukturen	64
5. 1	Auswirkungen des Restlösungsmittelgehaltes	64
5. 2	Abbildungstreue	67
5. 2. 1	Variation der Belichtungs-dosis und des RLG	68
5. 3	Haftung der Strukturen am Substrat, Spannungen im Resist	72
6	Herstellung von Masken für die Röntgentiefenlithographie	74
6. 1	Herstellung von Zwischenmasken	76
6. 1. 1	Qualitätskontrolle	80
6. 2	Untersuchung unterschiedlicher Maskenmaterialien zur Herstellung von Zwischen- und Arbeitsmasken	81
6. 2. 1	Glaskohlenstoff	84

6. 2 .2	Floatglas	87
6. 2. 3	Graphit.....	88
6. 2. 3. 1	Kontrolle der Übertragungsgenauigkeit	89
7	Galvanische Abscheidung von Cu-Mikrospulen	92
7. 1	Vermessung der Cu-Strukturen	94
8	Heissprägen von Mikrostrukturen	96
8. 1	Prägen von Strukturen in unterschiedliche Polymere	97
8. 2	Untersuchungen zur Strukturübertragungsgenauigkeit	98
9	Zusammenfassung und Ausblick	101
10	Quellennachweis	103

1. Einleitung und Zielsetzung

Das LIGA Verfahren besteht aus einer Abfolge von Prozessschritten zur Erzeugung von Mikrostrukturen mit großem Aspektverhältnis, hoher Abbildungstreue und Präzision der erzeugten Strukturen. Nach der lithographischen Primärstrukturierung eines UV- oder röntgenempfindlichen Polymermaterials (Resist) mit Synchrotronstrahlung (SR) und dem Entwicklungsprozess werden die frei gelegten Polymergräben galvanisch befüllt. Die hierbei entstehende Metallform höchster Formtreue dient in nachfolgenden Replikationsschritten zur kostengünstigen Massenfertigung von Polymerstrukturen. Meist werden Spritzguss- oder Heissprägeverfahren für die Kunststoffabformung eingesetzt. Bisher wird im LIGA Verfahren für die lithographische Strukturierung hauptsächlich PMMA (Polymethylmetacrylat) verwendet. Dieser Positivresist benötigt lange Belichtungszeiten, weil nur ein prozentual geringer Anteil der kurzwelligen Strahlung zu Hauptkettenbrüchen beim PMMA führt. Das Resistmaterial SU-8 ist im Gegensatz zum PMMA ein chemisch verstärkter Negativresist, der für die UV-Lithographie konzipiert wurde.

Zum Einsatz des LIGA Verfahrens unter Nutzung von PMMA hat es mehrere Arbeiten gegeben z. B. [Feie96], [Schm96], [Ache00]. Eine systematische Untersuchung des LIGA Verfahrens beim Einsatz von SU-8 liegt bisher jedoch noch nicht vor. Damit war es Ziel dieser Arbeit, zu untersuchen, ob und inwieweit sich dieses Resistmaterial in der gesamten Prozesskette der LIGA Technik einsetzen lässt, insbesondere im Hinblick auf die Prozessverträglichkeit und die Masshaltigkeit der Strukturen. Weitere Schwerpunkte dieser Arbeit liegen dabei in der Charakterisierung des SU-8 als Resist für die Röntgentiefenlithographie und in der Herstellung von Zwischen- und Arbeitsmasken auf unterschiedlichen Substratmaterialien.

Kapitel 2 liefert einen Überblick der Einzelschritte des LIGA Verfahrens, wobei anhand des Standardresists PMMA die Auswirkungen der SR Bestrahlung auf das Resistmaterial erläutert werden. Die in diesem Rahmen durchgeführten Untersuchungen in der Photolithographie, Mikrogalvanik und Prägetechnik fanden im AZM (Anwenderzentrum Mikrotechnik) statt. Als Synchrotronstrahlungsquelle für die Röntgentiefenlithographie diente der Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin Adlershof.

In Kapitel 3 wird das Resistmaterial SU-8 umfassend sowohl von seinem chemischen Aufbau, als auch in seiner Wirkungsweise als Resist für die Röntgentiefenlithographie untersucht. Dabei erfolgt eine Gegenüberstellung der im Belichtungsversuch ermittelten Daten von UV- und SR Belichtung, was wesentlich zur Klärung des bei der Vernetzungsreaktion nach SR Belichtung ablaufenden chemischen Prozesses beiträgt. Es wird gezeigt, dass die chemische Verstärkung des SU-8, unabhängig von UV- oder SR-Belichtung in analoger Weise wirkt. Ein weiterer entscheidender Aspekt ist die Klärung der durch die SR-Belichtung im SU-8 ausgelösten Photoabsorption, der Bildung von Sekundärelektronen und der Fluoreszenz. Es erfolgt die systematische Untersuchung der Belichtungsparameter und die Charakterisierung des kritischen SU-8 Prozessfensters. Die Verträglichkeit des SU-8 im Gesamtprozess des LIGA Verfahrens einschließlich der Maskenherstellung wird anhand von Einzelprozessen verifiziert. Ausgehend von den Belichtungsparametern wird der Röntgentiefenlithographieprozess für SU-8 entwickelt und optimiert, was eine Untersuchung der Haftungseigenschaften sowie der Entfernbarekeit des vernetzten Resists umfasst.

Kapitel 4 befasst sich mit den Grenzen der Übertragungsgenauigkeit, die beim Strukturübertrag mittels SR-Belichtung im SU-8 aufgrund dessen spezifischer Reaktionsweise als Negativresist auftreten. In einer vergleichenden Betrachtung wird die Übertragungsgenauigkeit von PMMA und SU-8 verglichen.

Die mit SU-8 erzeugten Mikrostrukturen (Kap. 5) wurden hinsichtlich ihres Aspektverhältnisses, ihrer Maßhaltigkeit, ihrer Abbildungstreue und ihrer Präzision am AZM vermessen (Laserscanmikroskop, REM), wodurch sich das Resistmaterial bezüglich unterschiedlicher Belichtungsdosen, Restlösungsmittelgehalt und Spannungsrissfestigkeit charakterisieren lässt. Die Wechselwirkung von Belichtungsdosis und Restlösungsmittelgehalt wird in diesem Zusammenhang eingehend untersucht.

Die in Kapitel 6 durchgeführte Untersuchung unterschiedlicher Konzepte zur Herstellung von Zwischen- und Arbeitsmasken veranschaulicht, dass SU-8 auch für die Maskenherstellung als Resistmaterial eingesetzt werden kann. Somit lassen sich neue Variationen von Substratmaterial und Resist aufzeigen. Ziel dieser Untersuchungen war es, die Beständigkeit des Resistmaterials und dessen Eignung für die Maskenherstellung zu testen, einem wichtigen Teilaspekt der Mikrotechnik. Dazu zählt auch die Untersuchung der Übertragungsgenauigkeit bei der Herstellung einer Arbeitsmaske, die mittels einer Koordinatenmessmaschine durchgeführt wurde.

Im nächsten Prozessschritt des LIGA Verfahrens (Kapitel 7) werden die entwickelten Resiststrukturen galvanisch abgeformt, wobei eine Verbesserung der Ebenheit galvanisch abgeschiedener Cu-Oberflächen gelang.

Von den im Rahmen des LIGA Verfahrens üblichen Vervielfältigungsmethoden, dem Spritzguss- und dem Heißprägeverfahren, wird in dieser Arbeit (Kapitel 8) das Heißprägeverfahren im Hinblick auf die Optimierung der Prozessparameter bei verschiedenen Thermoplasten vorgestellt. Das zur Herstellung von Kleinserien geeignete Heißprägeverfahren ist insofern ein wichtiger Bestandteil des LIGA Verfahrens, als es geeignet ist, die Lücke zwischen dem durch Röntgentiefenlithographie und galvanische Abformung erzeugten Prototypen sowie der industriellen Serienfertigung zu schließen. Das Heißprägen ist zudem integraler Bestandteil des LIGA-Prozesses, da die verwendeten Formwerkzeuge zuvor in einem Galvanikschritt in röntgentiefenlithographisch strukturierte SU-8 Schichten abgeschieden wurden.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass SU-8 als Resistmaterial hervorragende Eigenschaften für die Tiefenlithographie zeigt. Die im Vergleich mit PMMA etwas aufwendigere Prozessierung fällt kaum ins Gewicht, wenn man bedenkt, dass die Belichtungszeiten um Größenordnungen geringer sind, so dass sich hierdurch erstmals die kostengünstige Direktstrukturierung von Mikrokomponenten für die kommerzielle Nutzung erschliesst.

2. LIGA Verfahren

2.1 Verfahrensschritte

Das LIGA Verfahren wurde zu Beginn der 80er Jahre mit dem Ziel der Herstellung extrem kleiner Düsen zur Uranisotopentrennung am Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelt. [Beck82]. Der Begriff LIGA ist ein Akronym, das für folgende Prozesse zur Herstellung von Mikrostrukturen steht:

Lithographie

Die Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung stellt mit der Strukturübertragung von der Maske in den Resist den entscheidenden formgebenden Schritt der LIGA Technik dar.

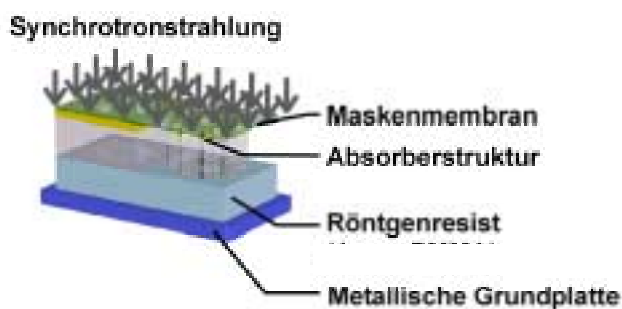
Galvanische Abformung

Die galvanische Auffüllung der mit Röntgentiefenlithographie hergestellten Resiststrukturen wird genutzt, um z.B. Formeinsätze für das Heißprägen und den Spritzguss, aber auch um Komponenten wie Zahnräder oder Spulen als Endprodukt herzustellen.

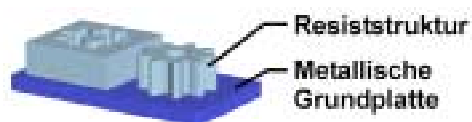
Abformung

Erst die Abformung, das Auffüllen der galvanisch erzeugten Strukturen beim Heißprägeprozess, beziehungsweise das Einspritzen in ein spezielles Werkzeug beim Spritzgießen, bedingen eine kosteneffiziente Umsetzung des LIGA Prozesses.

Belichtung mit Synchrotronstrahlung



Entwicklung



Elektrochemische Metallabscheidung



Abb. 1 Prinzipielle Darstellung des LIGA Prozesses

In Abb. 1 sind wesentliche Teilschritte des LIGA Prozesses beispielhaft dargestellt. Das Schema veranschaulicht die Schritte Lithographie, also die Belichtung mit Synchrotronstrahlung sowie die Entwicklung des Resists und die galvanische Abformung, die elektrochemische Metallabscheidung, die zur galvanischen Auffüllung der Strukturen führt.

Synchrotronstrahlung entsteht bei der Ablenkung hochrelativistischer Elektronen oder Positronen in einem Magnetfeld.

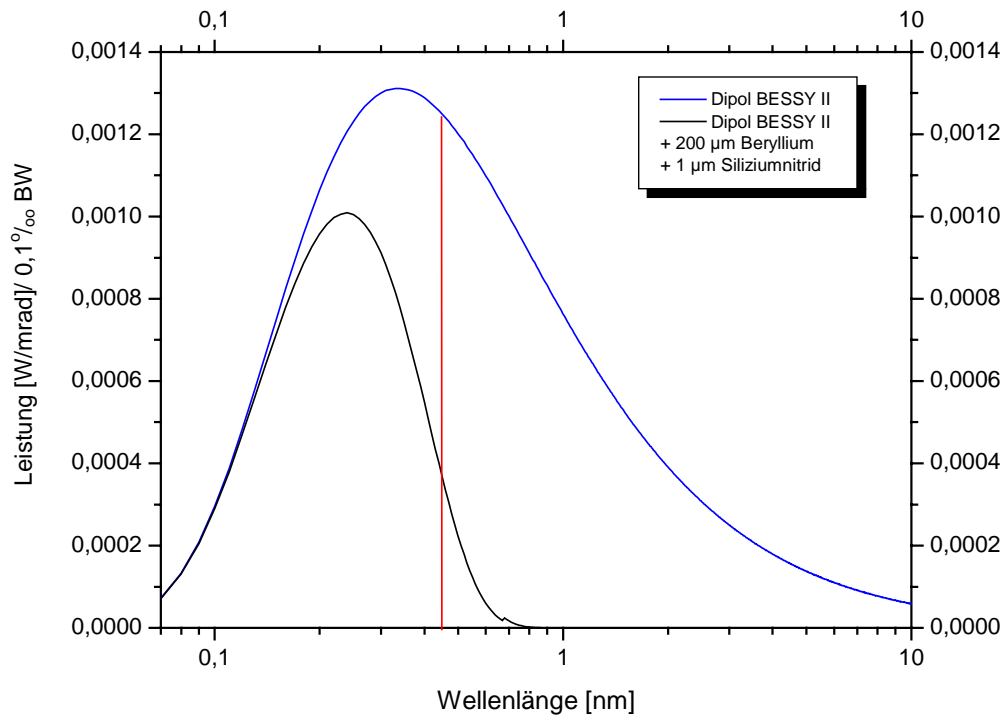


Abb. 2 Spektrale Leistungsverteilung am Dipol BESSY II (blau), wobei die rote Linie die Lage der charakteristischen Wellenlänge $\lambda_c = 0,45$ nm anzeigt. Die schwarze Linie stellt das Spektrum nach Durchgang durch Absorbermaterialien dar.

Abb. 2 zeigt die spektrale Leistungsverteilung der Synchrotronstrahlung am Dipolstrahlrohr von BESSY II. Die blaue Linie steht für die ungefilterte Leistung, die schwarze Linie zeigt die Leistung, die nach dem Durchgang des mit Siliziumnitrid passivierten Berylliumfensters auf den Resist auftrifft. Die rote Linie gibt die Lage der charakteristischen Wellenlänge an, die wie folgt berechnet wird:

$$(1) \quad \lambda_c (A) = 5,59 \cdot \left[\frac{R(m)}{E^3 (GeV)^3} \right]$$

Für BESSY II gelten die folgenden Parameter: Mit $R = 4,36$ m, dem Ablenkradius der Bahn im Dipolmagneten und $E = 1,76$ GeV, der Elektronenenergie, ergibt sich für die charakteristische Wellenlänge $\lambda_c = 0,45$ nm.

An BESSY II gibt es jedoch auch weichere Synchrotronstrahlung, die durch schwache, alternierende Ablenkungsmagnete in den geraden Wegstrecken erzeugt wird (Steerer). Sie eignet sich gut für die Maskenherstellung. Mit $R = 13,5$ m, dem gemittelten Ablenkradius der Bahn in den Steermagneten und $E = 1,7$ GeV, der Elektronenenergie, ergibt sich für die charakteristische Wellenlänge $\lambda_c = 1,54$ nm.

2. 1. 1 Einsatz der Synchrotronstrahlung in der Röntgen- und Röntgentiefenlithographie

Synchrotronstrahlung umfasst den Bereich von der harten Röntgenstrahlung, der Vakuum UV- und UV-Strahlung bis hin zum sichtbaren Bereich, wobei eine exakte Strukturübertragung die Unterdrückung der größeren Wellenlängen erfordert [Ehrf95].

Die Synchrotronstrahlung ist aufgrund der hohen Parallelität (Divergenz ca. 0,1 bis 0,5 mrad), der hohen Intensität (bis zu mehreren W/cm²) sowie eines breiten Spektralbereichs hervorragend zur lithographischen Strukturübertragung in dicke Resistschichten geeignet [Schm95].

Anordnung zur Belichtung

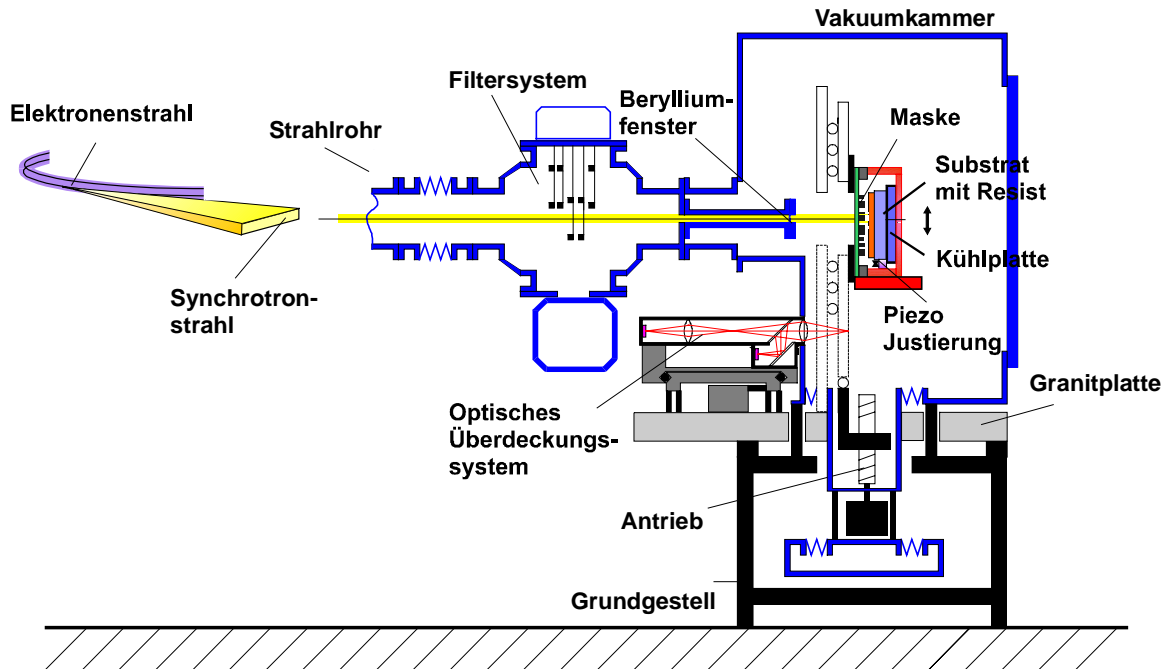


Abb. 3 Prinzipieller Aufbau einer röntgentiefenlithographischen Bestrahlungsanlage [Schm96]

In Abb. 3 ist der prinzipielle Aufbau einer wassergekühlten Belichtungseinheit der Fa. *Jenoptik* dargestellt. Die Synchrotronstrahlung durchläuft zunächst ein am Ende des Strahlrohres gelegenes variables Filtersystem, das durch den Einschub unterschiedlicher Filter/Filterkombinationen eine Begrenzung des für die Belichtung verwendeten Strahlungsbereichs ermöglicht. Daraufhin passiert die Synchrotronstrahlung das Berylliumendfenster und tritt damit in die eigentliche Belichtungseinheit ein, wo sie auf Maske und Substrat trifft. Durch den Einsatz eines Justiersystems, das sich aus einem horizontal beweglichen Mikroskop, einem Kamerasystem sowie dem Scantisch zusammensetzt, können Maske und Substrat zueinander verfahren werden. Für die Durchführung von Mehrfachbelichtungen ist die Möglichkeit der Justierung Voraussetzung [Schm95].

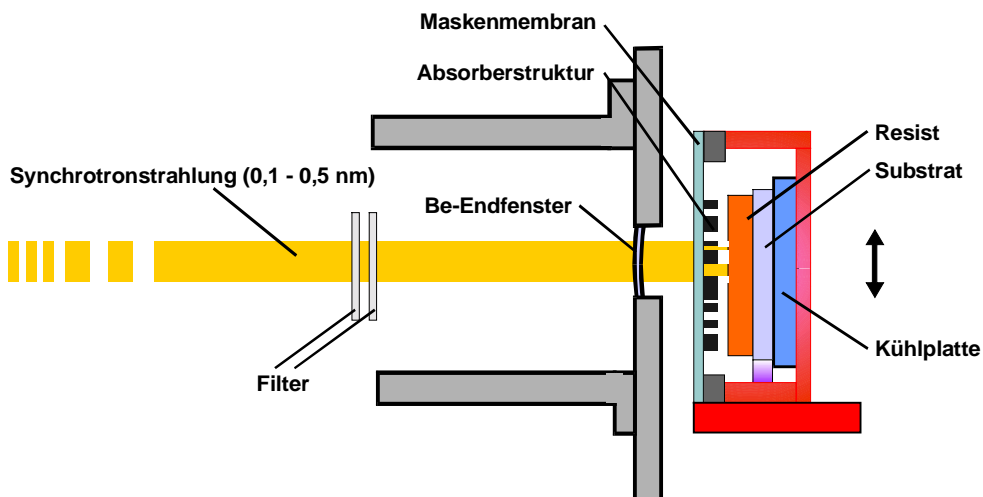


Abb. 4 Anordnung zur Röntgenlithographie [Schm95]

In Abb. 4 ist schematisch der innere Aufbau einer Belichtungsapparatur wiedergegeben, wie er für die Untersuchungen zur Röntgentiefenlithographie eingesetzt wird.

Die Abbildung der Strukturen folgt in der Röntgentiefenlithographie dem gleichen Prinzip einer 1:1 lichteptischen Schattenprojektion, wie dies auch in der UV-Lithographie üblich ist. Allerdings erfolgt die Strukturübertragung in der Röntgentiefenlithographie mit Röntgenstrahlen im Wellenlängenbereich von 0,1 bis 0,5 nm, wobei sich die Höhe der Resistmaterialien von wenigen 10 μm bis zu mehreren mm erstreckt.

Da die vertikale Ausdehnung des Synchrotronstrahls in 20 m Abstand vom Quellpunkt ca. 5 mm beträgt und der Abstrahlwinkel des Synchrotronstrahls nicht ohne größeren technischen Aufwand verändert werden kann, erfolgt die Belichtung durch ein Abscannen der Maske – Resist Einheit in vertikaler Richtung.

2. 2 Genauigkeit der Strukturübertragung mit Synchrotronstrahlung

Die Wechselwirkung von Materie und Synchrotronstrahlung führt zu folgenden Effekten: der Photoabsorption, die unter Freisetzung von Sekundärelektronen und / oder der Abstrahlung von Fluoreszenzstrahlung abläuft sowie der elastischen und inelastischen Streuung der Photonen an der Atomhülle. In Abbildung 5 sind diese Prozesse schematisch dargestellt.

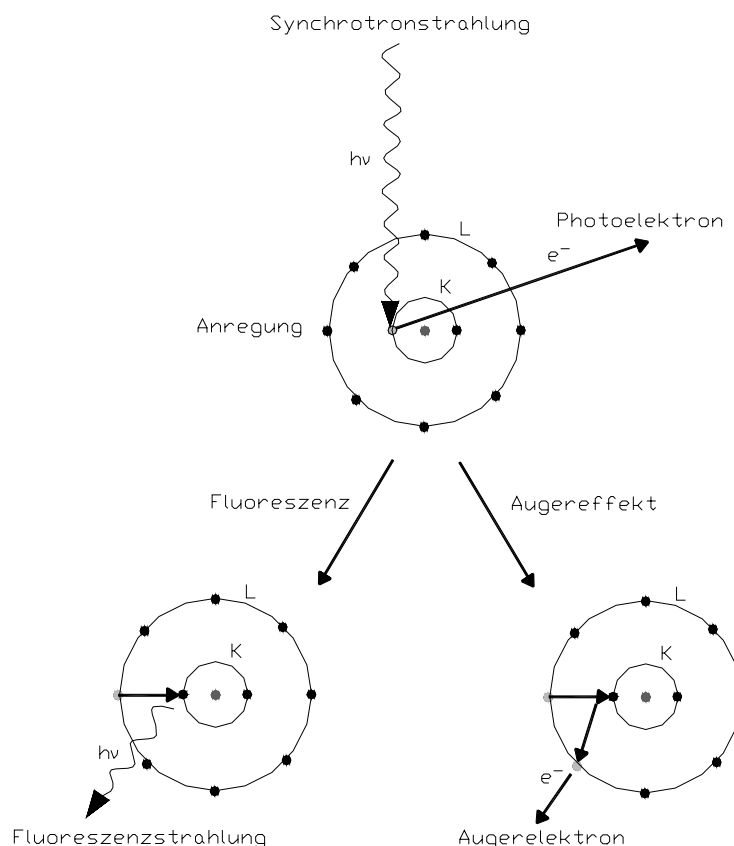


Abb. 5

Ionisation einer inneren Schale und Emission eines Photoelektrons, wobei das Loch in der Elektronenschale durch ein äußeres Elektron wieder aufgefüllt wird, was entweder durch die Erzeugung eines Röntgenquants $h\nu$ oder eines Augerelektrons geschehen kann.

Durch die Einstrahlung und das Auftreffen eines hochenergetischen Photons auf ein Innerchalenelektron kommt es zur Anregung dieses Elektrons, das dadurch den Atomverband als Photoelektron verlassen kann, wobei ein Ion zurückbleibt. In einem sekundären Prozess kann es durch das Auffüllen des freigewordenen Platzes in der inneren Elektronenschale durch ein Elektron aus einer äußeren Schale zur Freisetzung von Fluoreszenzstrahlung kommen. Als

Konkurrenzprozess hierzu wird bevorzugt bei Elementen mit $Z < 30$ ein Augerelektron aus einer höher gelegenen Schale emittiert. Der Energieübertrag erfolgt durch strahlungslosen Übergang der beim Auffüllen der inneren Schale freigewordenen Energie.

Die folgende Abbildung 6 zeigt eine Zusammenfassung der u. a. von [Ehrf95, Feie96, Schm96, Mado97, Zang98, Ache00, Mohr00, Ehrf02] untersuchten Effekte mit Einfluss auf die Präzision der Strukturübertragung von der Maske in das Resistmaterial. Diese Darstellung bezieht sich auf die Belichtung des LIGA Standardresists PMMA mit Synchrotronstrahlung.

Zur Genauigkeit der Strukturübertragung (PMMA)

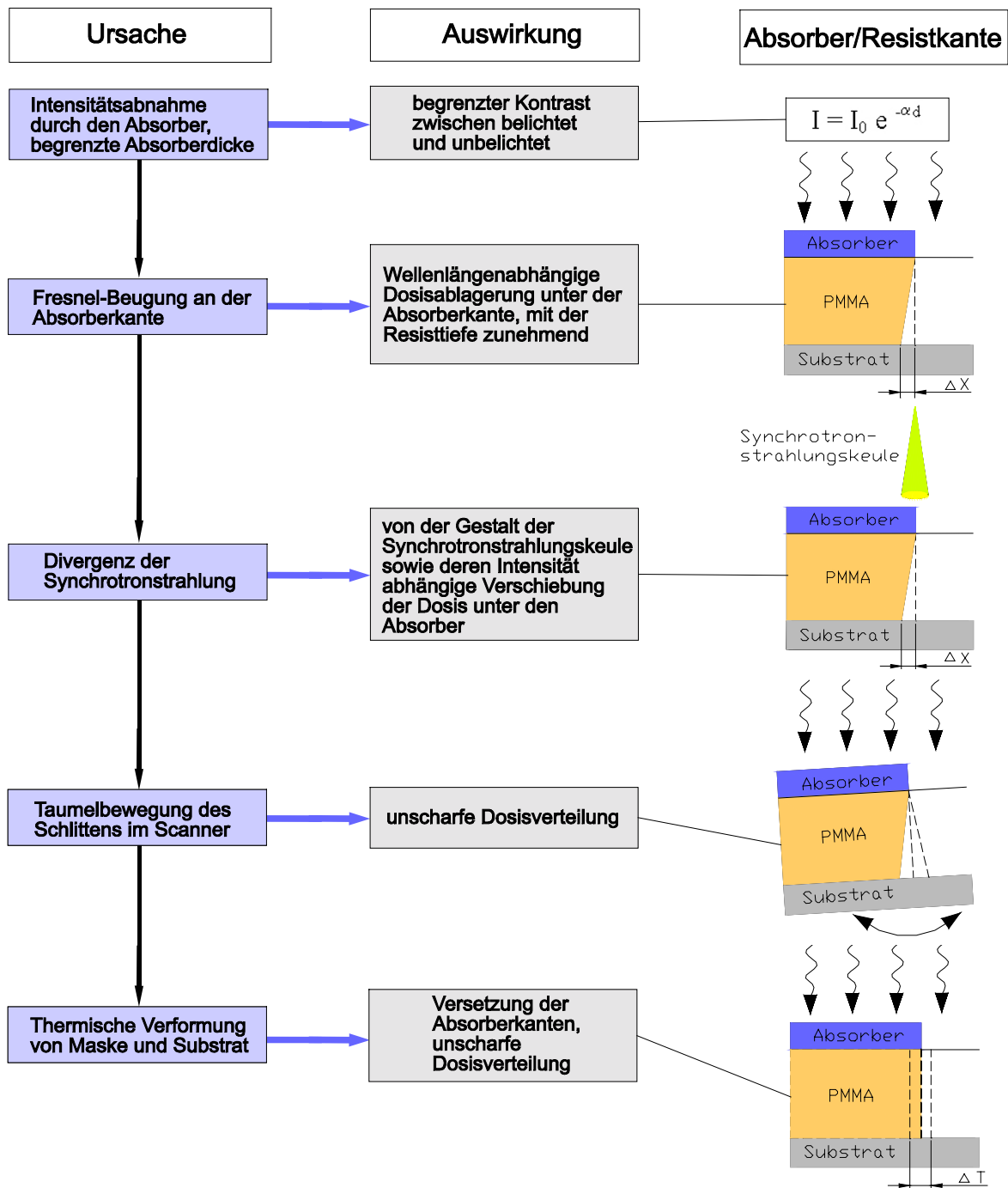


Abb. 6a Minderung der Genauigkeit der Strukturübertragung in der Röntgentiefenlithographie.

Intensitätsabnahme durch den Absorber

Das Absorbermaterial auf der Maske soll eine möglichst hohe Kernladungszahl und damit einen hohen Wirkungsquerschnitt für die Absorption aufweisen. Die Dämpfung der Strahlung durch den Absorber führt bei ausreichender Absorberdicke zu einer Dosis unter dem Absorber, die unter einer Schädigungsgrenze von $1,5 \text{ kJ/cm}^3$ - $1,6 \text{ kJ/cm}^3$ liegen muss [Feie96, Schm96]. Hierdurch ist gewährleistet, dass im Entwicklungsprozess nur die belichteten Bereiche gelöst werden.

Der Kontrast entsteht durch die wesentlich geringere Dosis unter dem Absorber im Vergleich mit der Dosis im nicht abgeschatteten Bereich. Die daraus resultierende unterschiedliche Häufigkeit der Kettenbrüche führt zu einer stark unterschiedlichen Molmassenverteilung zwischen belichtetem und abgeschattetem Bereich, was durch die Lösbarkeit der Moleküle bis zu einer bestimmten Molmasse zur Entwickelbarkeit führt. Der Kontrast γ für Positivresists (PMMA) ist wie folgt definiert [Mado97]:

$$(2) \quad \gamma = \frac{1}{\log\left(\frac{D_b}{D_i}\right)}$$

Dabei bezeichnet D_i diejenige Dosis, bei der die mittlere Molmasse der PMMA-Ketten im abgeschatteten Bereich des Resists gerade noch groß genug ist, um einen Abtrag zu verhindern. Es erfolgt keine Lösung im Entwickler. D_b ist diejenige Dosis, bei der die mittleren Molmassen der Kettenfragmente im bestrahlten Bereich die Lösung des Resists im Entwickler bis hin zur Vollständigkeit ermöglichen.

Charakteristische Kontrastwerte des Standardresists PMMA liegen zwischen ca. 1 und 3, wobei ein hoher Kontrastwert für einen großen Unterschied der Entwicklungsgeschwindigkeiten von belichtetem zu abgeschattetem Bereich steht [Ache00].

Die Synchrotronbestrahlung des PMMA führt nur zu einem geringen Anteil zu den für eine effiziente Verringerung der Molmasse erforderlichen Hauptkettenbrüchen [Schm02]. Der Hauptmechanismus des strahlenchemischen Abbaus von PMMA führt dagegen zur Freisetzung der gasförmigen Produkte z. B.: CO , CO_2 , H_2 und CH_4 [Lunk90]. Der durch den Absorber abgeschattete Bereich erfährt aufgrund der begrenzten Absorberdicke eine geringe Bestrahlungsdosis, die durch SR-Photonen, der vom Absorber emittierten Fluoreszenzstrahlung sowie Photo- und Augerelektronen vorzugsweise an der Resistoberfläche (Oberflächeneffekt) wirksam ist. Des weiteren bleibt derjenige Anteil der Synchrotronstrahlung zu betrachten, der durch Absorber und Resist hindurch bis zum Substrat vordringt, dort ebenfalls als Fluoreszenz, Photo- und Augerelektronen umgesetzt wird und so die Haftung des Resists am Substrat beeinträchtigt. Die Auswirkungen dieser einzelnen Effekte auf den Resist werden im folgenden näher erläutert.

Fresnelbeugung an der Absorberkante

Der Einfluss der Fresnelbeugung an der Absorberkante ist von der Wellenlänge der verwendeten Synchrotronstrahlung abhängig.

Aufgrund der Strukturübertragung durch Schattenprojektion kommt es an den Absorberkanten zu Beugungserscheinungen, was zu einem Verschmieren der eingestrahlten Dosis im Bereich der Absorberkante und damit auch zu einer unerwünschten Belichtung des abgeschatteten Bereichs führt. Dieser Effekt verringert sich mit abnehmender Wellenlänge [Ehrf95].

In der folgenden Abb. 7 ist die Beugung elektromagnetischer Strahlung an einer Absorberkante dargestellt, wobei es im abgeschatteten Bereich zur Dosisablagerung kommt [Schm96].

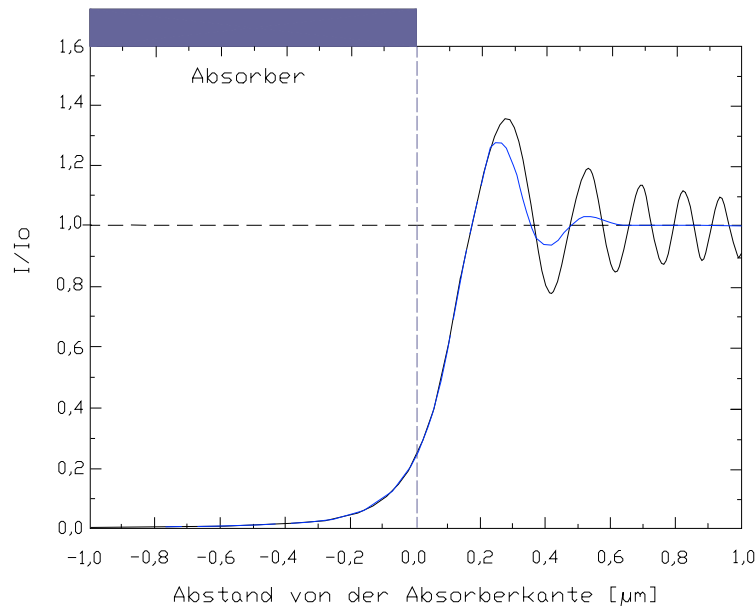


Abb. 7

Beugungsmuster unter einer Absorberkante für eine Wellenlänge von 0,2 nm in einer 500 μm PMMA Schicht (schwarz), sowie die Verteilung der Beugungsmaxima und Minima eines Spektrums der SR-Strahlung, wobei sich die Maxima und Minima teilweise aufheben (blau) [Schm96].

Die in Abb. 7 dargestellte Intensitätsverteilung ist für monochromatische Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,2 \text{ nm}$ bei einer Resistdicke von 500 μm berechnet [Schm96]. Berücksichtigt man ein kontinuierliches Spektrum der SR, tritt nur eine Überhöhung an der Kante auf. Wesentlich für den Verlust von Übertragungsgenauigkeit ist jedoch die unter den Absorber ragende Intensitätsverteilung.

Divergenz

Die Präzision der Strukturübertragung wird weiterhin durch die Divergenz der Synchrotronstrahlung begrenzt. Sie setzt sich aus 3 verschiedenen Anteilen zusammen (Abb. 8 und 9):

- Der natürlichen Divergenz der Synchrotronstrahlung
- Der Quellpunktgröße
- Der Richtungsdivergenz der Elektronen im Speicherring

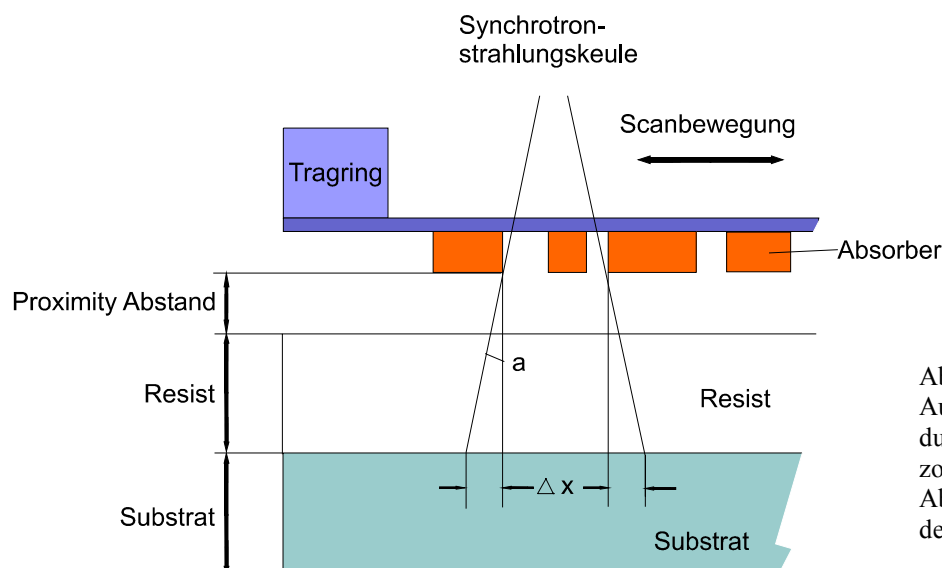


Abb. 8
Auflösungsbeschränkung durch vertikale und horizontale Divergenz an den Absorberkanten der Maske [Schm96].

Die Auswirkungen der Divergenz der hochparallelen Synchrotronstrahlung auf die Genauigkeit der Strukturübertragung bei der Röntgen- und Röntgentiefenlithographie sind vergleichsweise gering. Doch bei den in der Röntgentiefenlithographie üblichen hohen Schichtdicken hat auch die sehr kleine Divergenz der Synchrotronstrahlung einen Einfluss auf die Strukturgenauigkeit [Feie96].

Bei der Synchrotronquelle BESSY II überwiegt die natürliche Divergenz der Synchrotronstrahlung, die Elektronenstrahldivergenz ist an allen Punkten der Speicherrings vernachlässigbar klein. Die Ausdehnung der Quelle kann aufgrund der sehr großen Entfernungen bei BESSY II und der sehr kleinen Strahlpunktgröße ebenfalls vernachlässigt werden. Der Wert der natürlichen Divergenz wird nach folgender Formel berechnet [Krin83]:

$$(3) \quad \sigma_{nat} [mrad] = 0,57 \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^{0,43}$$

$$(4) \quad \frac{1}{\gamma} = \frac{m_e \cdot c^2}{E}$$

Mit $E = 1,7 \text{ GeV}$, $\lambda_c = 0,496 \text{ nm}$ und $\lambda = 0,2 \text{ nm}$ ergibt sich für den Dipol BESSY II eine natürliche Divergenz $[\sigma_{nat}]$ von $0,19 \text{ mrad}$.

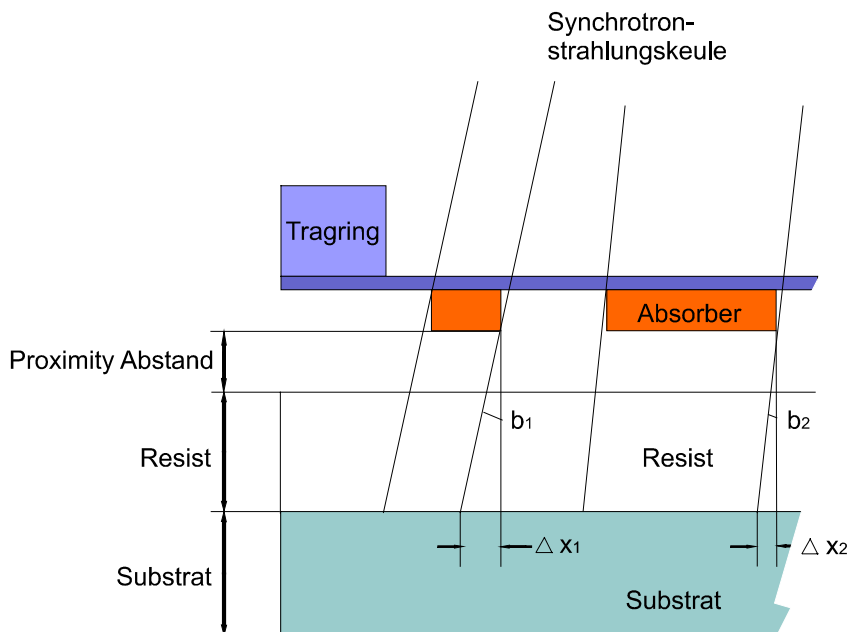


Abb. 9

Durch die Ausrichtung der Maske zum Synchrotronstrahl sowie die tangentielle Abstrahlung der Synchrotronstrahlung ergibt sich in den Randbereichen der Maske eine geringfügige Schrägstellung der Strukturen, wobei dieser Effekt nur Auswirkungen in horizontaler Richtung, also quer zur Scannrichtung hat [Schm96].

Abb. 9 zeigt die Auswirkungen der Divergenz an Absorberkanten, bei der die tangentielle Abstrahlung der Synchrotronstrahlung eine geringfügige Schrägstellung der Struktur, besonders der peripher gelegenen Bereiche des bestrahlten Resist/Maske Verbundes bewirkt [Schm96].

Taumbewegung des Scanners

Ein rein technisches Problem ist die Taumbewegung von Scanner und Schlitten, die bei dem bei BESSY II verwendeten Jenoptikscanner etwa $0,04 \text{ mrad}$ beträgt, was bei einer $500 \text{ }\mu\text{m}$

hohen PMMA Schicht zu einer Strukturverwaschung von $0,02\ \mu\text{m}$ führt. Damit trägt der Taumelfehler nur sehr wenig zur Ungenauigkeit der Strukturübertragung bei.

Thermische Verformung

Bei der Belichtung vom PMMA Strukturen in der Röntgentiefenlithographie erwärmt sich die Maske, da ein Großteil der Strahlung beim Auftreffen auf das Absorbermaterial der Maske in Wärmeenergie umgesetzt wird.

Bei Quellen mit hoher Leistung können einige Watt pro cm^2 auf die Maske auftreffen. Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Maske und Resist führen durch das periodische Belichten zu sich wiederholenden Verformungen und damit zu einer unscharfen Dosisverteilung an der Absorberkante. Die konstante Erwärmung und Ausdehnung der Maske führt zu statischen Verformungen und damit zu einem Versatz der Resiststrukturen. Je nach Maskendicke, Maskenmaterial und Scangeschwindigkeit treten Verformungen von $0,2\ \mu\text{m}$ bis $0,3\ \mu\text{m}$ auf [Feie96]. Durch geeignete Maskenmaterialien lässt sich dieser Effekt jedoch ausreichend begrenzen.

Zur Wechselwirkung mit der Materie (PMMA)

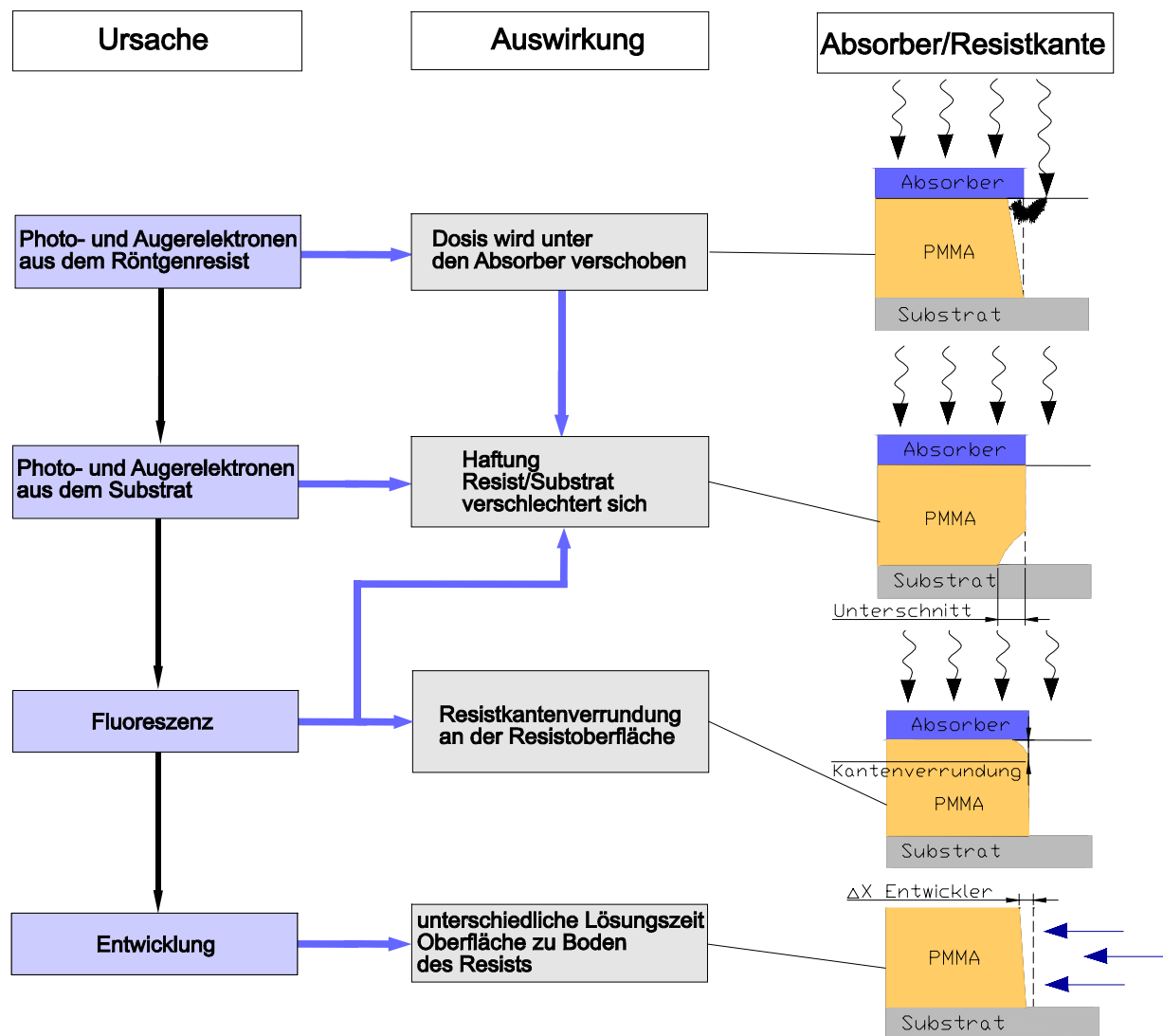


Abb. 6b Wechselwirkung der SR mit der Materie, die die Genauigkeit der Strukturübertragung in der Röntgentiefenlithographie begrenzen

Zusätzlich zu den in Abb. 6a beschriebenen technischen und optischen Ursachen der Abbildungsunschärfe bei der Strukturübertragung müssen die verschiedenen Beiträge durch Wechselwirkung der SR mit der Materie berücksichtigt werden. Diese sind in ihrer Gesamtheit für die Begrenzung der Genauigkeit der Strukturübertragung verantwortlich.

Photo und Augerelektronen

Der in Abb. 10 dargestellte Energieeintrag in abgeschattete Bereiche des Resists (PMMA) durch Photo- und Augerelektronen ist ein weiterer auflösungsbegrenzender Effekt in der Röntgentiefenlithographie. Abb. 10 verdeutlicht die Ausbreitung der durch die Synchrotronbestrahlung im Resist entstehenden Photo- und Augerelektronen, die zu einer Verschiebung der Strahlungsdosis in den abgeschatteten Bereich führt und dort eine Reduzierung der durchschnittlichen Molmasse und damit eine Kontrasterniedrigung bewirkt. Ebenfalls in Abb. 10 dargestellt ist die Wechselwirkung der Synchrotronstrahlung mit dem Substrat, wodurch Photoelektronen ausgelöst werden. Ein Substrat mit größerer Kernladungszahl führt zu einer höheren Photo- und Augerelektronenkonzentration als dies allein im Resist (PMMA) der Fall ist. An der Resistkante kann es durch die lokal größere Anzahl von Photo- und Augerelektronen zur Ausbildung eines Unterschnitts kommen.

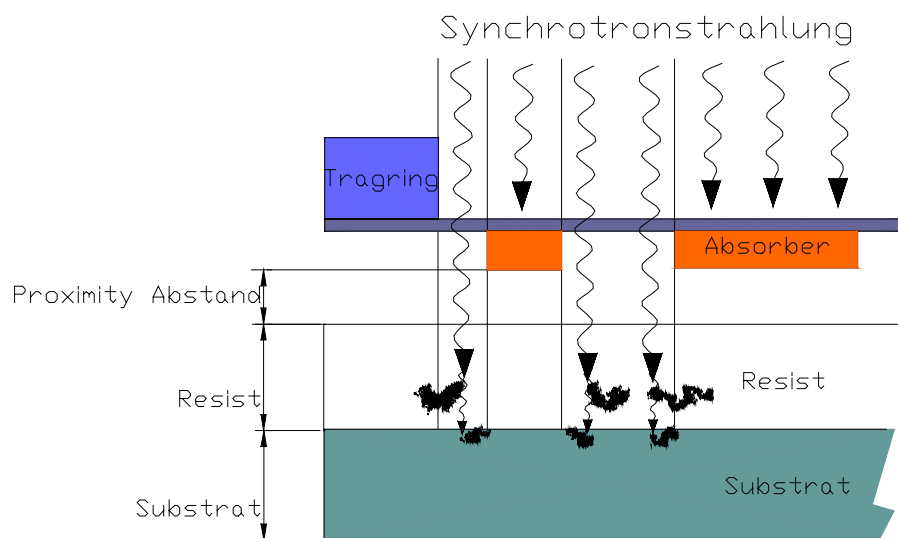


Abb. 10 Energieübertragung in den bestrahlten sowie den abgeschatteten Bereich durch Photoelektronen

Mit zunehmender Energie der Photonen verstärkt sich die Schädigung des Resists durch Photoelektronen, wobei die Reichweite der bei diesen Prozessen generierten Photoelektronen zunimmt.

In der im folgenden dargestellten Abb. 11 ist die maximale Reichweite der Elektronen im PMMA nach der Näherungsformel von [Grün57] gezeigt, die für eine Elektronenenergie von 6,2 keV etwa 0,9 μm beträgt. Hochenergetische Photonen mindern daher besonders stark die Genauigkeit der Strukturübertragung, wenn sie absorbiert werden.

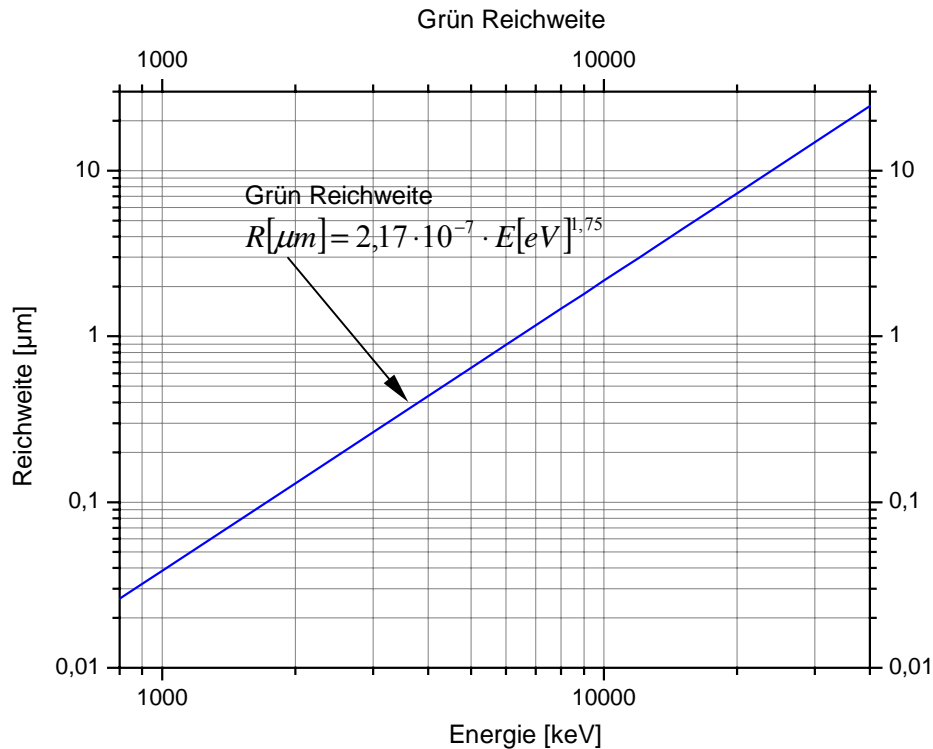


Abb. 11 Maximale Reichweite von Elektronen in PMMA als Funktion der Primärenergie [Feie96, Schm96]

Fluoreszenz

Die Fluoreszenzwahrscheinlichkeit steigt mit der Kernladungszahl des Elements. Grundsätzlich tritt Fluoreszenzstrahlung an allen durchstrahlten Materialien auf:

- an der Maskenoberfläche
- im Resist
- aus der Substratoberfläche

Die Fluoreszenzwahrscheinlichkeit des PMMA ist vernachlässigbar. Ein Goldabsorber weist eine hohe Fluoreszenzwahrscheinlichkeit auf, ebenso wie Substrate aus Kupfer oder Titan. Die Wahrscheinlichkeit, dass die aus dem Goldabsorber freigesetzte Fluoreszenzstrahlung zu einer Schädigung des Resists führt, ist jedoch nur an dessen Kanten so groß, dass sie entsprechende Effekte (Kantenverrundung) auslöst. Ein großer Teil der freigesetzten Strahlung wird vom Absorber selbst absorbiert. Anders verhält es sich mit demjenigen Anteil der Synchrotronstrahlung, der ungehindert durch den Absorber hindurchtritt, wobei die Wahrscheinlichkeit für einen solches Ereignis mit der Intensität der Strahlung ansteigt. Dieser Teil der Strahlung löst mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit Fluoreszenzereignisse im Resist (PMMA), mit deutlich höherer Wahrscheinlichkeit jedoch Fluoreszenzereignisse im Substrat hoher Kernladungszahl aus. Die Fluoreszenzstrahlung aus dem Substrat wird zum Teil in den Resist gestreut, wo eine der Energie entsprechende Verteilung erfolgt, bei der die von der Fluoreszenzstrahlung zurückgelegten Wegstrecken energieabhängig sind.

Entwicklung

Da es bezüglich der abgelagerten Strahlendosis im Resist einen Gradienten von unten nach oben gibt, ist die obere Resistkante anfälliger für einen Abtrag im abgeschatteten Bereich als die untere.

Bei der Entwicklung des PMMA hängt die Abtragsrate nicht nur von der Dosis, sondern auch von der Tiefe ab, in der die Dosis einwirkt. Dabei ist die Abtragsrate umso kleiner, je größer die Resisttiefe, in der die Dosis abgelagert wurde. Folglich führen gleiche Dosiswerte in verschiedenen Tiefen zu unterschiedlichen Abtragsraten, wobei dies nur für Dosiswerte oberhalb von 4 kJ/cm^3 gilt [Zang98].

2.3 Zur Strahlenchemie des PMMA

Vernetztes PMMA (Polymethylmetacrylat) ist das bekannteste und wohl am besten erforschte Resistmaterial in der Röntgentiefenlithographie. PMMA ist ein Positivresist, der in den mit Synchrotronstrahlung beaufschlagten Bereichen in Bruchstücke zerfällt, die in einem Entwickler lösbar sind. Entscheidend sind beim System Resist/Entwickler der strahlenchemische Reaktionsmechanismus [Schm96a] und das Löslichkeitsverhalten des Resists im Entwicklermedium.

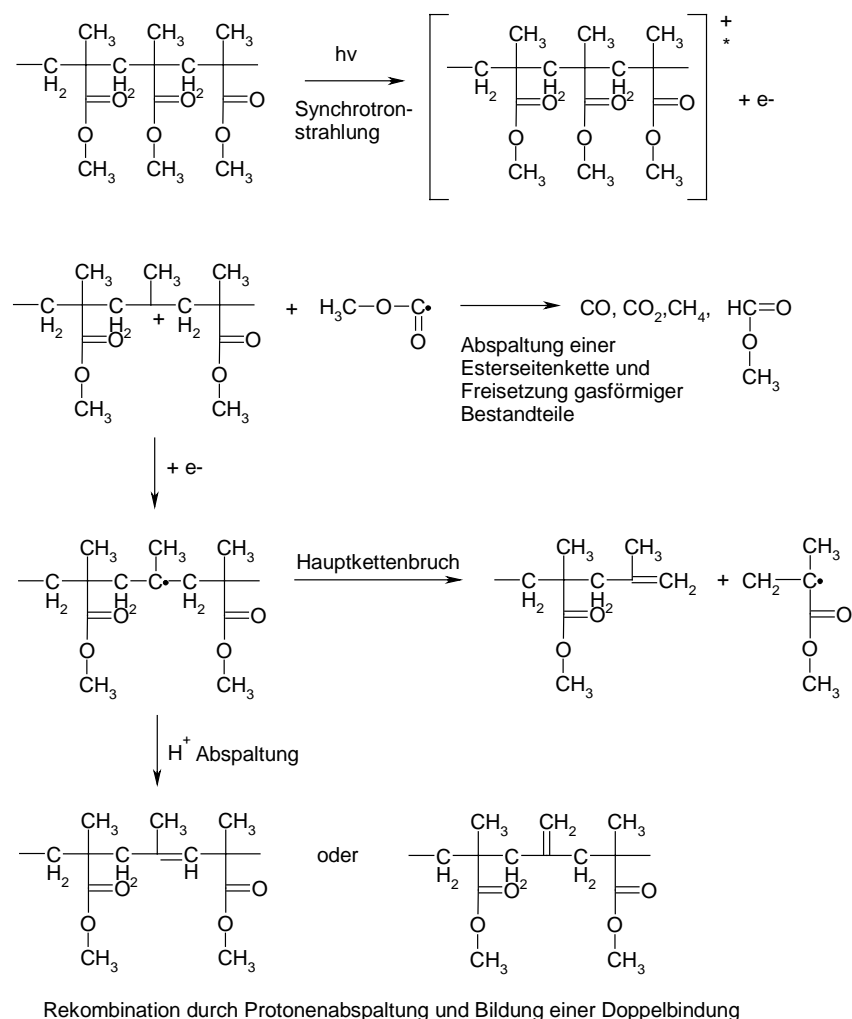


Abb. 12

Strahlenchemische Abbaureaktion des PMMA. Etwa 80 % der Hauptkettenbrüche verlaufen nach dem oben dargestellten Mechanismus, bei dem von der Polymerkette im bestrahlten Bereich eine Esterseitenkette abgespalten wird. Das verbleibende Kettenradikal stabilisiert sich nach Protonenaufnahme und Bildung einer Doppelbindung oder es zerfällt weiter mit einem Hauptkettenbruch. Im Falle der Stabilisierung durch Protonenaufnahme und Doppelbindungsbildung weist das Kettenmolekül eine Esterseitenkette weniger auf als vor der Reaktion [Schm96a].

Die entscheidende Abbaureaktion von PMMA ist die Abspaltung der Methylestergruppe (Abb. 12). Dieser Reaktionsschritt ist für den Hauptteil der gasförmigen Reaktionsprodukte verantwortlich [Lunk90].

Die verbleibenden Polymerketten stabilisieren sich durch Protonenabgabe sowie durch Bildung einer Doppelbindung oder durch Hauptkettenbruch. Etwa 80 % der Kettenbrüche erfolgen nach vorausgegangener Abspaltung einer Seitenkette, was aus Abb. 12 zu entnehmen ist. Bei den verbleibenden 20 % kommt es zu einer direkten Aufspaltung in zwei Makromoleküle, wie Abb. 13 zu entnehmen ist. Eine Wiederherstellung des Ausgangsmoleküls erfolgt durch die Rekombination der Fragmente [Schm96a].

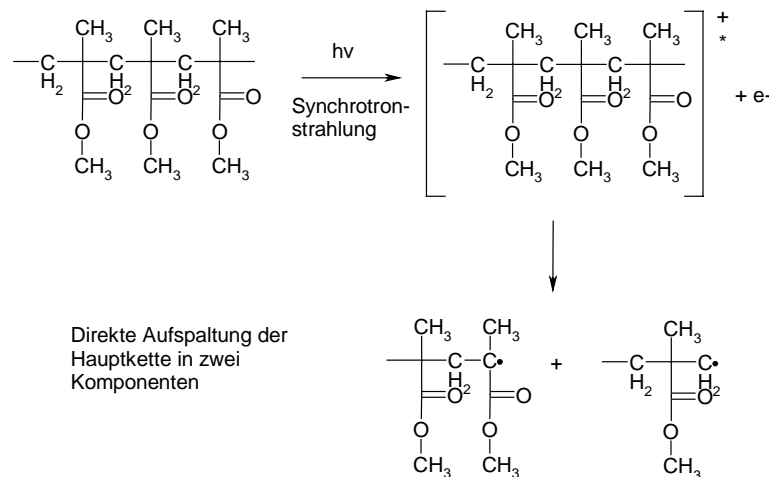


Abb. 13

Strahlenchemische Abbaureaktion des PMMA. Etwa 20 % der Hauptkettenbrüche laufen nach diesem Mechanismus ab, bei dem das bestrahlte Polymerkettenstück direkt in zwei Teile zerfällt. Eine Rekombination der Bruchstücke führt zu einer Wiederherstellung des Ausgangsmoleküls [Schm96a].

Der Anteil der Hauptkettenbrüche ist der wichtigste Teil der Abbaureaktion des PMMA. Denn erst durch eine wirksame Verkürzung der Polymerketten ist die Löslichkeit des PMMA im Entwickler möglich.

Die Dosis an der Resistoberfläche sollte nicht über 20 kJ/cm³ liegen. Die untere Grenzdosis am Boden des Resists beträgt 3,5 – 4 kJ/cm³ (Tab.1).

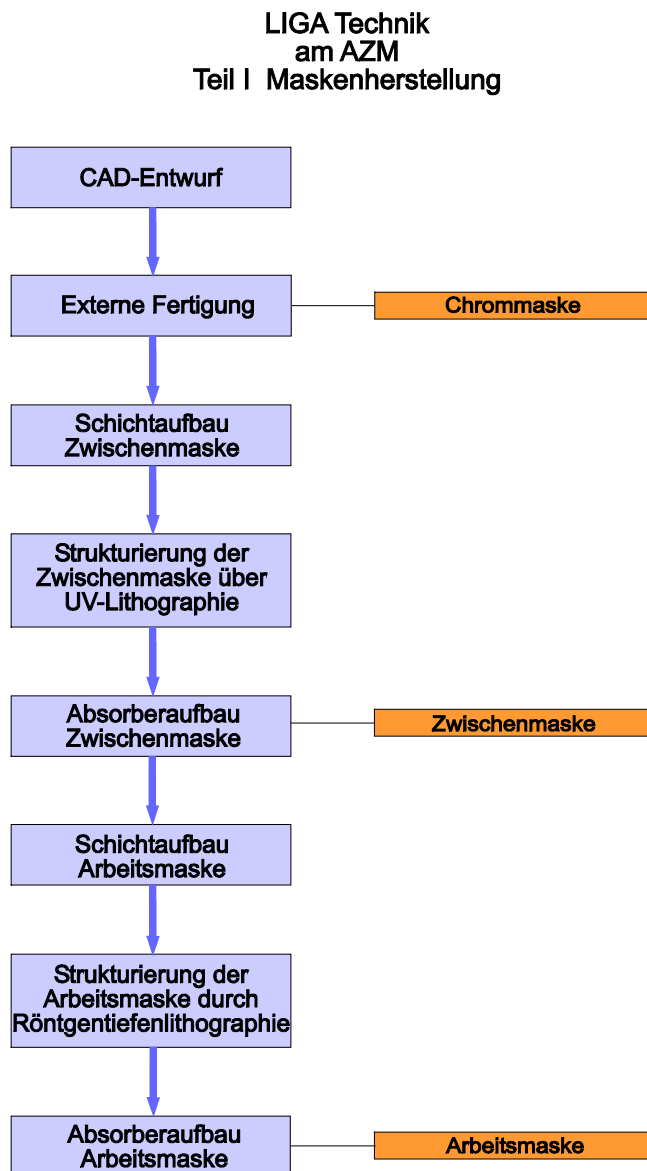
Resist	Maximale Oberflächendosis kJ/cm ³	Minimale Tiefendosis kJ/cm ³
PMMA	20	3,5 - 4

Tab. 1 Dosiswerte des PMMA

2. 4 Aufbau der LIGA Technik am AZM (Anwenderzentrum Mikrotechnik)

Der Aufbau einer Prozesslinie für die LIGA Technologie am Anwenderzentrum Mikrotechnik erforderte die Inbetriebnahme der Geräte sowie die Erprobung der Einzelprozesse, an deren Anfang die Lithographie steht. Weitere entscheidende Schritte sind die galvanischen Prozesse sowie die Abformung galvanisch hergestellter Mikrostrukturen, z. B. durch Heißprägen. Wichtig in diesem Zusammenhang ist auch die Herstellung von Zwischen- und Arbeitsmasken für die Röntgentiefenlithographie, da hierfür die oben erwähnten Lithographie- und Galvanikprozesse benötigt werden. Die Masken ihrerseits sind für die Belichtungsschritte im Rahmen des Lithographieprozesses erforderlich. Weiteres Augenmerk ist der Qualitätskontrolle zu widmen, die sich an jeden der Einzelprozesse anschliesst.

2. 4. 1 Maskenherstellung



Der in Abb. 14 schematisch dargestellte Maskenprozess ist eine mögliche Variante der Maskenfertigung. Die Strukturinformationen des CAD-Entwurfs können nicht direkt in eine Arbeitsmaske übertragen werden. Statt dessen wird bei einem Maskenhersteller zunächst eine Chrommaske, z. B. mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellt. Daraufhin erfolgt der Strukturübertrag durch UV-Lithographie auf die Zwischenmaske sowie durch galvanisches Befüllen der nach der Entwicklung freigelegten Resistbereiche. Der letzte Teil des Maskenprozesses beinhaltet den Strukturübertrag von der Zwischenmaske auf die Arbeitsmaske, die röntgentiefenlithographisch durchgeführt wird, wobei sich wiederum ein Absorberaufbau anschliesst.

Abb. 14 Prinzipielle Darstellung des Maskenprozesses

2. 4. 2 Lithographie

Beim Lithographieprozess gehen in die Berechnung der für den jeweiligen Resist erforderlichen Dosis Informationen über Maskenart, Maskenmaterial, Maskenstruktur sowie eventuell vorgeschaltete Filter ein. Hiernach richtet sich die Auswahl der Strahlungsquelle bzw. des Lithographiestrahlrohres und Scanners sowie die Einstellung des Bestrahlungsaufwands. Die beiden in Abb. 15 und 16 gezeigten Röntgenscanner werden somit entsprechend ihrer technischen Möglichkeiten für unterschiedliche Aufgaben eingesetzt, wobei ein Scanner (Hintergrund Abb.15) den kurzwelligen und damit energiereicheren Bereich (0,1 nm – 0,5 nm) abdeckt (Dipolstrahlrohr), ein weiterer Scanner (Vordergrund Abb.15) den längerwelligen, energieärmeren Bereich (0,6 nm – 1,0 nm) (Steererstrahlrohr).



Abb. 15
Röntgenscanner im Bestrahlungsbereich der
BESSY II Speicherringhalle
Vordergrund: Scanner am Steererstrahlrohr
Hintergrund: Scanner am Dipolstrahlrohr

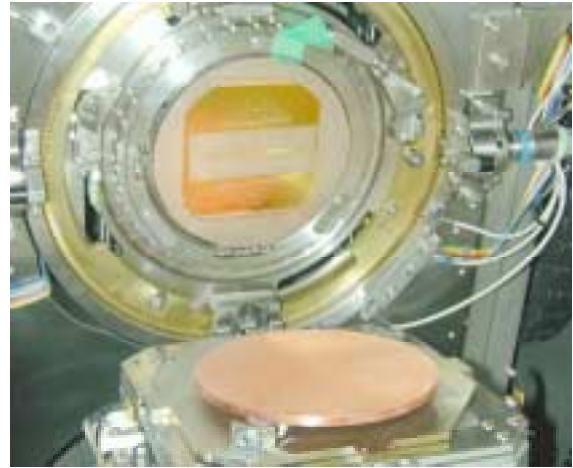


Abb. 16
Geöffneter Röntgenscanner
Oben : Arbeitsmaske
Unten : Kupfersubstrat mit Resist

Für die Tiefenlithographie werden beide Röntgenscanner eingesetzt. Der Scanner (Abb. 15 Hintergrund), am Ende des BESSY II Dipolstrahlrohrs bei Resisthöhen $> 100 \mu\text{m}$ bis $1000 \mu\text{m}$. Der Scanner am Ende des BESSY II Steererstrahlrohrs wird in erster Linie zur Belichtung der Arbeitsmasken und Resistschichten mit geringer Dicke $\leq 100 \mu\text{m}$ eingesetzt.

2. 4. 3 Galvanoformung

Bei der Mikrogalvanik werden Strukturen mit hohem Aspektverhältnis abgeschieden, deren Fläche relativ klein im Verhältnis zu ihrer Höhe ist, was besondere Anforderungen an die Qualität der abgeschiedenen Schichten sowohl in Hinblick auf deren Festigkeit, als auch auf die Gleichmäßigkeit der Abscheidung erfordert.

Den Faradayschen Gesetzen folgend ergibt sich für die abgeschiedene Masse m des Metalls eine Proportionalität zur geflossenen Ladungsmenge q :

$$(5) \quad m = A_e \cdot q = A_e \cdot I \cdot t$$

Mit m = Masse (g), q = Ladung (C), A_e = elektrochemisches Äquivalent (g/As), I = Stromstärke (A) und t = Zeit (s)

Damit berechnet sich die abgeschiedene Masse wie folgt:

$$(6) \quad m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

Mit M = Molgewicht (g/mol) des abzuscheidenden Metalls, F = Faradaykonstante (As/mol) und z = Wertigkeit des Ions.

Die Berechnung der benötigten Abscheidungszeit t (min) für die erwünschte Absorberhöhe h (μm) bei der Stromdichte j (A/dm^2) wird entsprechend (7) durchgeführt:

(7) Abscheidungszeit,
wobei ρ die Dichte (g/cm^3) ist.

$$t = \frac{h}{j \cdot 60} \cdot \frac{z \cdot F \cdot \rho}{100 \cdot M}$$

Die galvanische Abscheidung von Mikrostrukturen findet in der LIGA Technik vielfältige Verwendung:

- Abscheidung von Absorberstrukturen bei der Herstellung von Zwischen- und Arbeitsmasken
- Herstellung von Formeinsätzen für den Einsatz beim Heißprägeprozess und Spritzgießen
- Direkte Abscheidung von Mikrostrukturen als Komponenten für die Mikrotechnik

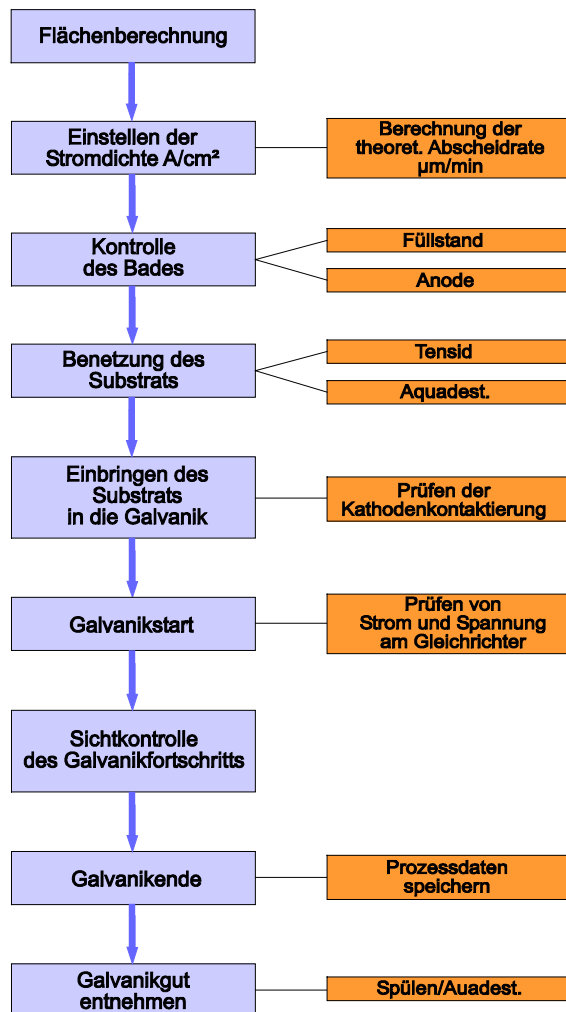


Abb. 17 Prozessübersicht Galvanoformung

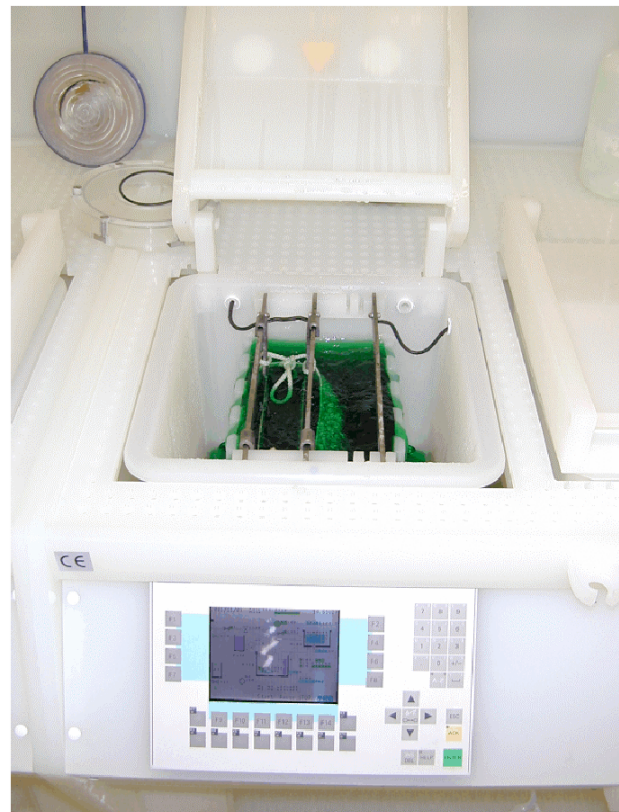


Abb. 18

Prozesszelle des NiFe-Bades (MOT). Im Vordergrund befindet sich die automatische Steuerungs- und Überwachungseinheit. In der Bildmitte ist die eigentliche Prozesszelle mit Anodenkorb und Kathodenkontaktierung lokalisiert.

Die Prozesszelle wird von unten befüllt. Durch den Ablauf zu beiden Seiten des Prozessbeckens wird der Elektrolyt in den Kreislauf zurückgeführt. Durch das senkrechte Einhängen des Substrats erfolgt eine seitlich Anströmung.

Abb. 17 zeigt eine schematische Zusammenfassung der Galvanikprozesse. Die Flächenberechnung wird anhand der CAD-Daten der Maske durchgeführt, woraus sich mit der eingestellten Stromdichte die theoretische Abscheiderate (7) ergibt.

Das mit leitfähiger Startschicht versehene Substrat wird nach dem Einbringen in das Bad als Kathode geschaltet. Der Galvanikfortschritt wird durch die Kontrolle der Anzeige am Gleichrichter (Strom * Zeit) sowie gegebenenfalls durch Sichtkontrolle überprüft.

Wichtig ist bei Ni- und NiFe-Bädern die Sichtkontrolle unter Aufrechterhaltung von Kontaktierung und Benetzung, um eine Oxidation der Oberfläche und damit die Entstehung nicht haftender Schichten zu verhindern. Nach Beendigung des Galvanikprozesses sowie des anschließenden Spülvorgangs werden die Daten zur Dokumentation des Prozesses in eine Datenbank eingegeben, was sowohl die Auswertung der Daten als auch eine Fehleranalyse erheblich vereinfacht.

NiFe-Galvanik

Für die Untersuchungen zur Herstellung von NiFe-Formeinsätzen wurde ein kommerzieller Sulfat-Chlorid-Elektrolyt (Fa. SurTec) in einer Galvanikanlage (Fa. MOT) eingesetzt (Abb. 18, 19). Der NiFe-Elektrolyt wird von einem Vorratsbehälter in das Prozessbecken gepumpt, wobei er im Verlauf dieses Kreislaufs einen Filter passiert. Im Vorratsbehälter herrscht eine N_2 - Atmosphäre, ebenso wie die Prozesszelle einer ständigen N_2 -Spülung unterliegt. Diese ständige N_2 - Atmosphäre ist notwendig, um ein Aufoxidieren der Fe^{2+} - Ionen zu Fe^{3+} - Ionen zu verhindern (Abb.19).

Ein Vorratsbehälter für 20 %ige H_2SO_4 ermöglicht eine automatische Nachregelung des pH Wertes, wobei durch eine kontinuierliche pH-Messung im NiFe-Vorratsbehälter die notwendigen Daten geliefert werden. Der Füllstand des gesamten Systems wird ebenfalls durch einen Füllstandssensor im Vorratsbehälter kontrolliert und im Bedarfsfalle nachgeregelt.

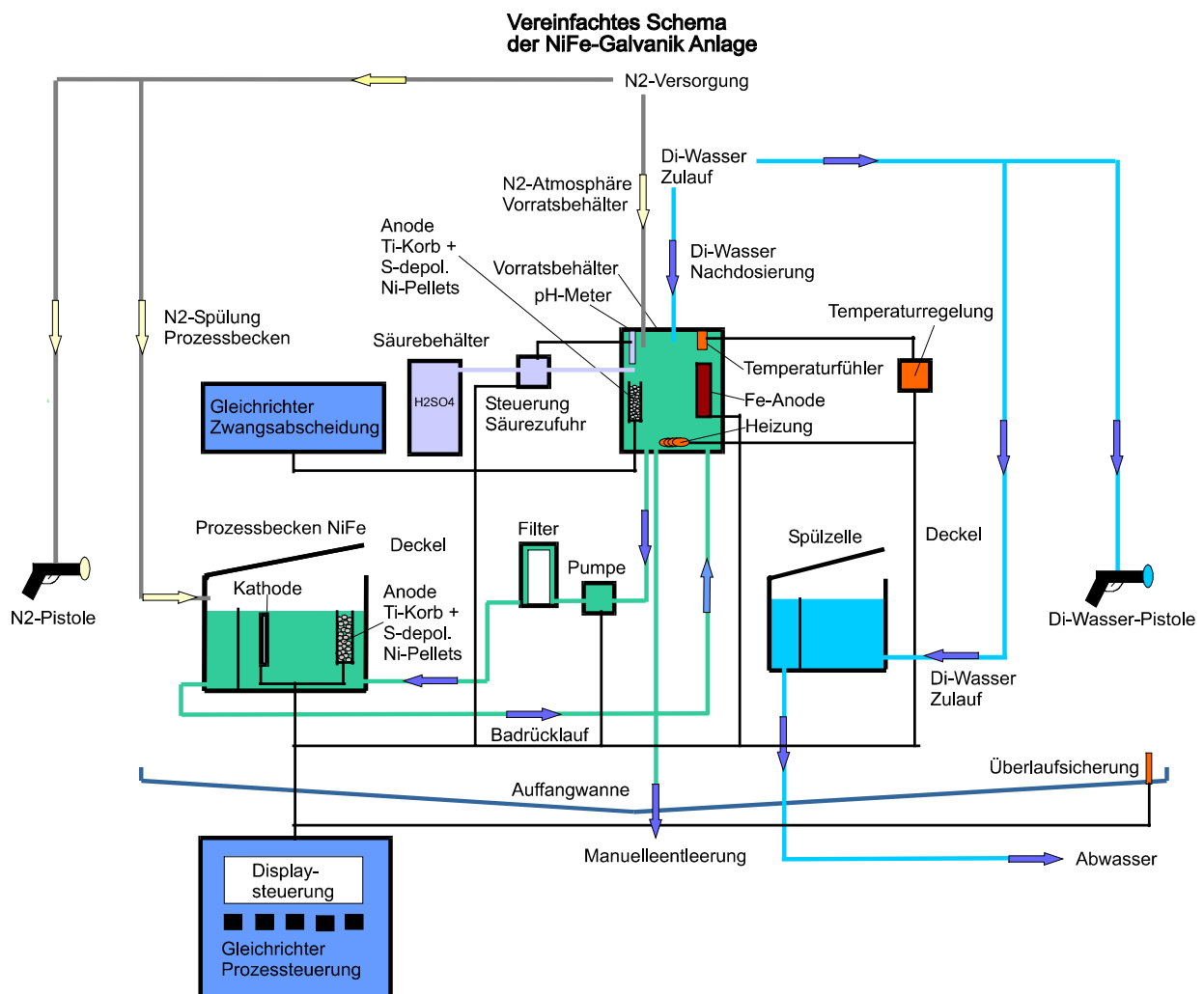


Abb. 19 Schematische Darstellung der NiFe-Galvanikanlage (FA. MOT)

Inhalt	Konzentration/Zusammensetzung	Substanz/Bemerkungen
Ni ²⁺	45 g/l - 200 g/l (218 g/l) ³	NiSO ₄ * 7H ₂ O
Fe ²⁺	1-9 g/l (3,5 g/l) ¹ (1,2 g/l) ³	FeSO ₄ * 7H ₂ O
Borsäure	20 g/l - 50 g/l	H ₃ BO ₃
Tensid	0,4 g/l - 0,5 g/l (0,42 g/l) ³	Natriumaurylsulfat ³ Dodecylsulfat ¹ , Fluortensid ¹
S-org. Verbindung	(01, g/l - 2 g/l) ² (0,83 g/l) ³	Saccharin ^{1,3} N-Methylsaccharin ¹
Cl ⁻	10 -20 g/l (10 g/l) ³	NiCl ₂ * 6H ₂ O (NiCl oder NiCl) ³
pH	2,5 - 3,5 (2,0 - 3,1) ¹	
Stromdichte	1- 3 A/dm ² (0,5 - 3,0 A/dm ²) ¹	
Kathode	Si-Wafer mit Au-Startschicht (Stahlblech) ² (Stahl oder beschichtetes Cu, später auch Si) ³	(0,4 dm ² (0,1 cm, 10 cm, 2 cm)) ¹ (Beschichtung: teilweise oxidiertes Ti) ³
Anode	S-depolarisierte Ni-Pellets (S-depolarisiertes Ni) ¹	(Nickelkugeln in Titankorb Zylinder h = 10 cm Ø = 2 cm) ¹
Temperatur	55 °C (50 °C) ²	
Volumen	70 l (500 ml) ² (3000 ml) ²	

Tab. 2 Zusammensetzung der zur Herstellung von Mikrostrukturen eingesetzten NiFe-Bädern
[Fath00]¹ Sulfatelektrolyt [Fath00a]² Sulfatelektrolyt [Nopp94]³

Die Legierungszusammensetzung wird bei dem hier verwendeten Sulfat-Chlorid Bad durch eine Stromregelung der Reineisenanode gesteuert. Die Beziehung der Fe²⁺-Konzentration im Elektrolyten zur Fe-Konzentration in der abgeschiedenen NiFe-Schicht ist in Abb. 20 dargestellt [Nopp94].

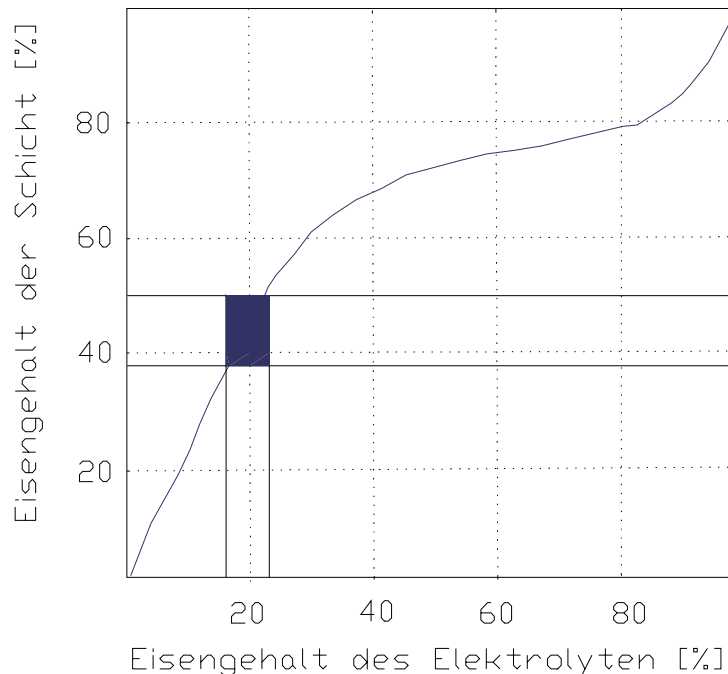


Abb. 20 NiFe-Konzentration [Nopp94]

Im folgenden sind die wichtigsten Problemkreise der NiFe-Legierungsabscheidung aufgeführt:

- Ein wichtiger Punkt in der Prozessführung von NiFe-Bädern ist das oxidationsbedingte Ausfällen von Fe^{3+} als basisches Hydroxyd. Der Einbau dieser Moleküle in die abgeschiedene Schicht kann einerseits zu einem Anstieg der inneren Spannungen führen [Fath00a], andererseits bei einem zu großen Anteil ausgefallenen Eisens zu einem Unbrauchbarwerden des Bades. Neben dem Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre wird durch Zugabe von Citronensäure (Fe^{3+} Komplexierung) und/oder Ascorbinsäure (Fe^{3+} Reduktion zu Fe^{2+}) auf chemischem Wege eine Stabilisierung des Bades erreicht [Nopp94] [Abel96].
- Weiteres Augenmerk bei der Legierungsabscheidung von NiFe verdient die aus der Abscheidung von Ni bekannte H_2 -Bildung. Durch die Entstehung und Haftung von Gasblasen an der Strukturoberfläche kann dies zur Bildung von Hohlräumen führen. Die Reduzierung der kathodischen Stromausbeute durch die H_2 -Bildung ist in diesem Zusammenhang von untergeordneter Bedeutung.
- Bei NiFe-Legierungsabscheidungen sind aufgrund der Einlagerung von Fremdatomen die inneren Spannungen des abgeschiedenen Materials zu berücksichtigen. Sie sind von unterschiedlichen Parametern abhängig, zu denen u. a. der Fe -Gehalt, der Anteil des Tensids und der Anteil des eingelagerten Schwefels gehören [Abel96].
- Um die bei der NiFe-Abscheidung auftretenden inneren Spannungen zu kompensieren, wird dem Bad ein Anteil eines Schwefellieferanten zugesetzt, wobei es sich meistens um Schwefelorganyle wie Saccharin (o- Benzoessäuresufimid) handelt [Fath01].

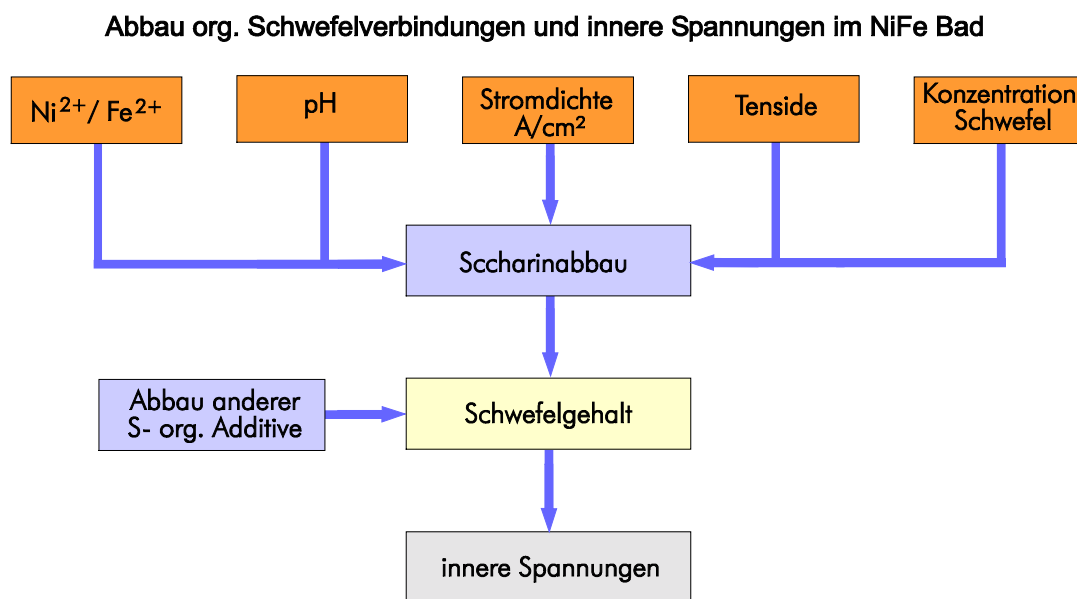


Abb. 21 [nach Fath01] Einflussfaktoren auf die inneren Spannungen von NiFe-Legierungsschichten

Die unterschiedlichen auf den Schwefelgehalt und damit auf die inneren Spannungen einer NiFe-Abscheidung wirksamen Faktoren, wie pH-Wert, Stromdichte, Ni : Fe Verhältnis, Tensidkonzentration sowie die Konzentration abbaubarer schwefelorganischer Verbindungen sind in Abb. 21 dargestellt. Eine weitere Größe, die bei der Entstehung innerer Spannungen eine Rolle spielt, ist die Badbewegung.

Au-Galvanik zur Herstellung von Absorberstrukturen

Zur Abscheidung der Goldabsorberstrukturen auf den Röntgenmasken wurde ein sulfitischer, den Goldkomplex (Natrium-disulfitoaurat(I) $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$) enthaltender *BDT200* Goldelektrolyt (Fa. *Enthone-OMI*) in einem Schwallbad eingesetzt. Die Prallströmung auf die Kathode sorgt für eine ausreichende Badbewegung (Abb.22). Eine Aufnahme für die Kathode, wie sie

beim Cu-Bad und beim NiFe-Bad eingesetzt wird, erübrigt sich durch die Konstruktion des Schwallbades.

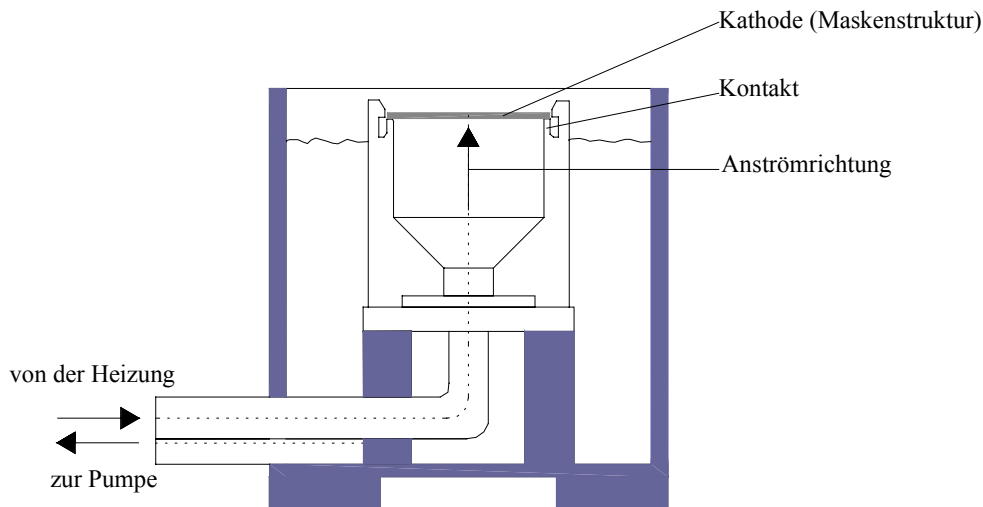


Abb. 22 Schwallbad zur Abscheidung von Goldabsorberstrukturen

Die Prozessparameter des Goldelektrolyten sind:

- Der pH-Sollwert liegt zwischen 9 und 10 [Ento99].
- Zum Anheben des pH-Wertes wird eine 20%-ige Natriumhydroxid-Lösung, zum Absenken eine 5%-ige Schwefelsäure empfohlen. Der pH-Wert neigt während der Abscheidung zum Absinken [Ento99].
- Elektrolyttemperatur: 50 °C. Herstellerempfehlung: zwischen 50 und 60 °C
- Anodische Stromdichte: Herstellerempfehlung ca. 0,25 A/dm²
- Kathodische Stromdichte: ca. 0,2 A/dm². Herstellerempfehlung: 0,2-0,6 A/dm²
- Der Goldgehalt des Elektrolyten soll sich im Bereich von ca. 9 bis 12 g/l bewegen [Ento99].

Die Fläche der leitfähigen Maskenmembranoberfläche wird über die CAD-Daten errechnet. Die erwünschte Zwischenmasken-Absorberhöhe beträgt ca. 1,5 bis 2,1 µm (90% der Höhe der Photoresistschicht). Die Berechnung der benötigten Abscheidungszeit t_{Au} (min) für die erwünschte Absorberhöhe h (µm) bei der Stromdichte j (A/dm²) erfolgt wie unter (7) angegeben:

$$(7) \text{ Abscheidungszeit} \quad t_{Au} = \frac{h}{j \cdot 60} \cdot \frac{z \cdot F}{100 \cdot M} \rho = \frac{h}{j} \cdot 1,57 (\text{min})$$

Ion Wertigkeit $z_{Au+} = 1$

Dichte $\rho_{Au} = 19,2 \text{ g/cm}^3$

Molmasse $M_{Au} = 197 \text{ g/mol}$

Die Durchführung des Abscheideprozesses ist im folgenden erläutert:

- Die in der Haltevorrichtung eingebaute Maskenmembran wird als Kathode geschaltet, nachdem die entwickelten Bereiche der Maskenmembran zuvor mit einer Schicht deionisiertem Wasser benetzt wurde, um den Einschluss von Luftblasen zu verhindern.
- Es erfolgt die Einstellung der Strom- und Spannungszufuhr am Gleichrichter sowie der Start des Galvanikprozesses.

- Nach Ablauf der zuvor berechneten Abscheidezeit t wird die Maskenmembran aus dem Bad entnommen, wobei anhaftender Elektrolyt mit deionisiertem Wasser zurück ins Goldbad gespült wird. Anschließend wird die Maskenmembran mit Stickstoff getrocknet.
- Durch Wägung sowie durch Schichthöhenmessung und Berechnung des Volumens kann die Stromausbeute überprüft werden.

Galvanische Abscheidung von Cu-Mikrostrukturen

Zur Herstellung galvanisch abgeschiedener Cu-Mikrostrukturen müssen Badzusammensetzung, Temperatur und Stromdichte, Anoden- und Kathodenform, Elektrodenabstand sowie Anströmgeschwindigkeit und Richtung kontrolliert werden.

Ziel der Untersuchungen ist die Verbesserung der Abscheidebedingungen in Hinblick auf die Randüberhöhung der Strukturen sowie die Gleichförmigkeit der abgeschiedenen Schichten. Durch den Einsatz einer speziellen Kathodenaufnahme werden besondere Anströmbedingungen geschaffen, mit deren Hilfe sich bei den oben genannten Parametern eine Optimierung erzielen lässt. Zur Durchführung der Untersuchungen wurden zwei schwefelsaure Cu-Standardbäder (*Blasberg NOVOSTAR HS (Cu1)*, *Franklin Industries COPPER PLATER 400 (Cu2)*) verwendet. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über eine in der Mikrotechnik übliche Badzusammensetzung:

Badzusammensetzung	Anteil [Kan00]
Kupfergehalt	15 g/l
Schwefelsäure	200 g/l
Natriumchlorid	80 mg/l
Zusatzmittel LP-1* (Einebner)	5 ml/l
Stromdichtebereich	3 - 5 A/dm ²
Badtemperatur	20 - 25 °C
Anodenmaterial	P-Depolarisiertes Cu

Tab. 3 Zusammensetzung von schwefelsauren Cu Elektrolyten für die Mikrogalvanik

* (z.B.: Cuprostar LP-1, *Blasberg Oberflächentechnik GmbH*) [Kana00]

Für die Untersuchung der Mikrostrukturen in der Cu-Galvanik wurde eine Drehkathode eingesetzt, die durch die Variation ihrer Rotationsgeschwindigkeit eine Steuerung der Anströmverhältnisse ermöglicht.

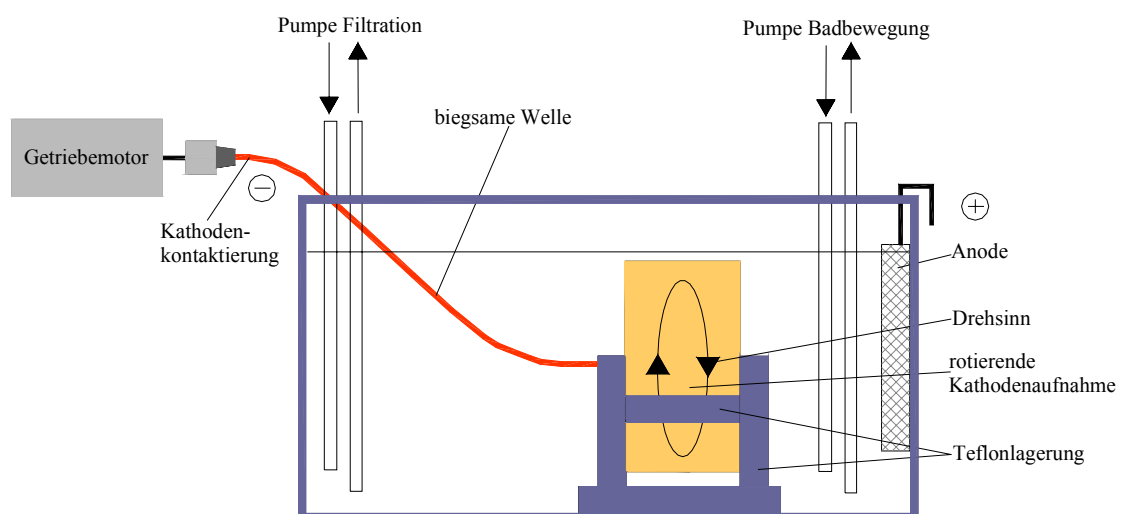


Abb. 23 Schematischer Versuchsaufbau der Kupferabscheidung unter Verwendung einer Drehkathode

Für die Anströmung im Bad sorgt neben der zur Filtration des Elektrolyten notwendigen Pumpe eine weitere Pumpe, die für die Untersuchungen über die Auswirkungen verschieden starker Umwälzaktivitäten des Bades auf die abgeschiedene Schicht zum Einsatz kommt (Abb. 23). Weitere Variationen der Anströmverhältnisse sind durch den Einsatz der Drehkathode sowie eine sinnvolle Kopplung beider Mechanismen zu erreichen. Die Steuerung der Drehzahl der rotierenden Kathode erfolgt durch das regelbare Netzteil des Gleichstrommotors, der über eine biegsame Welle die Rotationsbewegung und Kontaktierung der Kathode bewirkt.

2. 4. 4 Heissprägen

Die Herstellung von Mikrostrukturen mittels LIGA Technik ist i. a. aufwendig und kostenintensiv. Vorteile ergeben sich allerdings durch den Einsatz von Massenfertigungsverfahren wie Heissprägen oder Mikrospritzgiessen.

Für das Heissprägen lässt sich der Formeinsatz durch galvanische Abscheidung fertigen. Der Aufbau eines komplexen Werkzeugs entfällt. Die Heissprägeversuche wurden mit einer HEX 03 Heissprägeapparatur (*Jenoptik*) durchgeführt.



Abb. 24 Heißpräganlage HEX 03
(*Jenoptik*)



Abb. 25 Geöffnete Probenkammer mit Formeinsatz

Abb. 24 zeigt die (*Jenoptik*) Heisspräganlage HEX03 mit geschlossener Probenkammer, sowie die Steuerungs- und Rechneinheit. Einen Blick in die geöffnete Probenkammer vermittelt Abb. 25, wobei der Formeinsatz im Zentrum des Bildes zu erkennen ist.

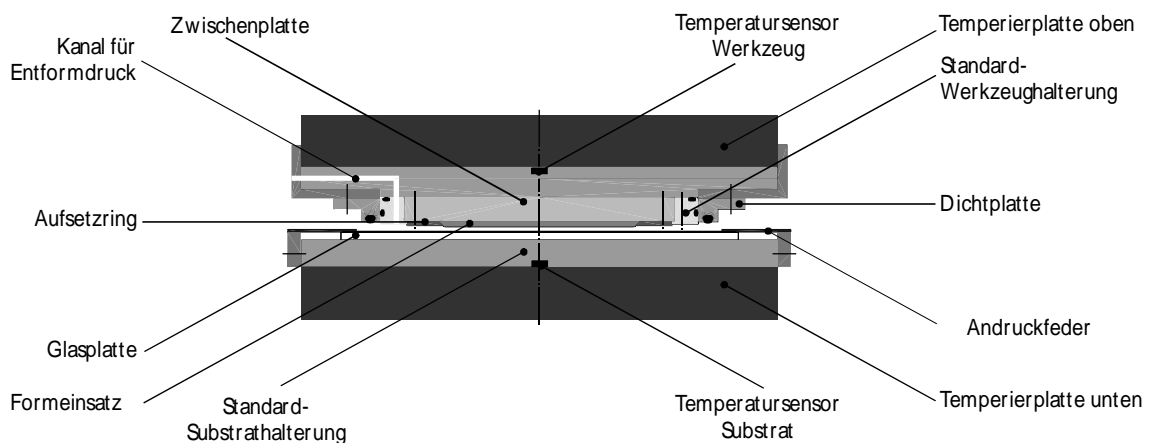


Abb. 26 Schematische Darstellung der Heissprägeeinheit [Herm02]

Abbildung 26 zeigt die aus Formeinsatz und Formwerkzeug bestehende Prägeeinheit. Der Einbau des Formeinsatzes in das Formwerkzeug erfordert höchste Präzision, denn die genaue Justierung des Formeinsatzes in der Prägeeinheit ist entscheidend für eine verzugsfreie bzw. planparallele Abformung. Der Formeinsatz wird dabei formschlüssig in der eigens dafür geschaffenen Werkzeughalterung am Prägewerkzeug montiert. Die zwei Temperatursensoren des Werkzeugs und des Substrats sind separat anzusteuern, um unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Werkzeug Rechnung zu tragen. Der Wärmetransport erfolgt durch Temperierplatten aus wärmeleitfähigem Material, die flüssigkeitsgekühlt bzw. -beheizt sind. Für die Entformung sind spezielle Kanäle in das Material eingelassen, durch die Druckluft zwischen den geprägten Thermoplasten und das Formwerkzeug gepresst wird.

Heissprägen von Mikrostrukturen

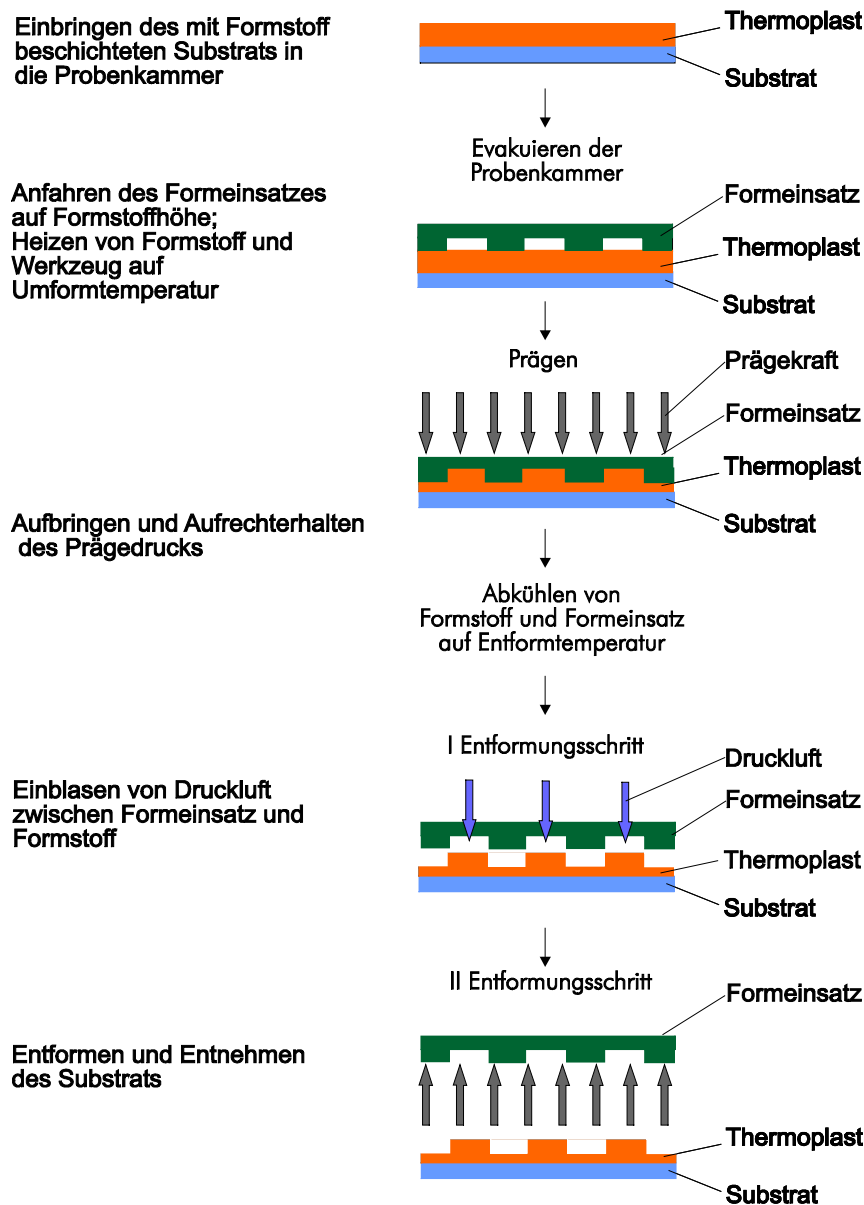


Abb. 27 Mikroheissprägeprozess

Abbildung 27 zeigt eine schematische Übersicht des Heissprägeprozesses, der im folgenden näher erläutert wird:

- Der Thermoplast wird, je nach Anwendung mit oder ohne Substrat, in die Probenkammer eingebracht. Diese wird hydraulisch geschlossen und evakuiert, was die Bildung von Luft-einschlüssen während des Abformprozesses weitgehend ausschließt.
- In einem mehrere Zyklen umfassenden Aufheizprozess wird das System aus Substrathalterung, Substrat, Thermoplast und Formeinsatz auf die Umformtemperatur gebracht. Die Umformtemperatur stellt dabei immer einen Kompromiss zwischen Fließfähigkeit des teilkristallinen oder amorphen Thermoplasten einerseits, der Vermeidung größerer Fließwege, sowie der Zersetzungstemperatur andererseits dar. Größere Fließwege begünstigen eine ungleichmäßige Verteilung des Thermoplasten in den abgeformten Strukturen und somit Strukturdefekte.
- Beim eigentlichen Prägen ist das Zusammenspiel der Aufrechterhaltung eines Prägedrucks von mehreren kN über einen Zeitraum von mehreren Minuten und die gleichzeitige Einhaltung der Umformtemperatur im Inneren des Thermoplasten entscheidend für die Abformung defektfreier Strukturen.
- Der Abkühlungsprozess erfolgt kontinuierlich, wobei wie beim Aufheizen die Substrathalterung und der Formeinsatz getrennt angesteuert und mit unterschiedlichen Temperaturen versehen werden können. Das Formwerkzeug, eine Mikrogalvanik sowie ein Messing-einsatz, der den Formeinsatz trägt, haben einen um etwa den Faktor 3 bis 10 geringeren thermischen Längenausdehnungskoeffizienten als die verwendeten Thermoplaste. Dieser für die Abformung negative Effekt lässt sich zum Teil durch die Ansteuerung von Substrathalterung und Formeinsatz mit unterschiedlichen Temperaturen ausgleichen.
- Der erste Entformungsschritt wird durch das Einblasen von Druckluft zwischen Formeinsatz und Thermoplast eingeleitet. Dieser Prozessschritt führt zur Ausbildung eines Luftpolsters und damit zu einer gleichmäßigen und verzugsfreien Ablösung des geprägten Thermoplasten vom Formeinsatz.
- Der zweite Entformungsschritt beinhaltet die eigentliche Entformung durch ein hydraulisches Auseinandergleiten der Werkzeughalterung mit dem Formeinsatz und der Substrataufnahme mit dem Thermoplasten. Hier ist das spielfreie Arbeiten der Vorrichtung von besonderer Bedeutung, da es andernfalls zu Beschädigungen der Strukturen kommen kann.

2.4. 5 Qualitätskontrolle

An jeden der Prozessschritte Maskenherstellung, Lithographie, Galvanik und Abformung schließt sich eine Qualitätskontrolle an, die je nach Fragestellung und Qualitätsanforderung von der Sichtkontrolle über die lichtmikroskopische Prüfung bis hin zu rasterelektronenmikroskopischer Begutachtung und energiedispersiver Röntgenanalytik reicht (Abb. 28).

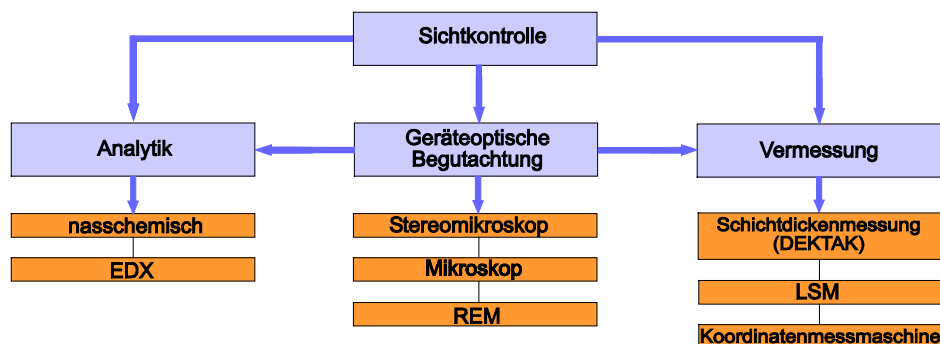


Abb. 28 Qualitätskontrolle

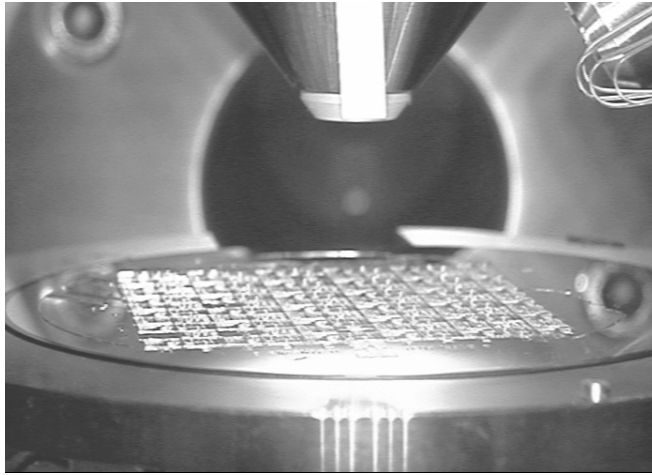


Abb. 29
 Innenansicht der Probenkammer des REM
 (LEO).
 Oben mitte: Sekundärelektronendetektor
 Oben rechts: Quadrupol Rückstreu-
 elektronendetektor
 Bildmitte: Si – Wafer mit SU-8 Strukturen

Speziell bei der Tiefenlithographie müssen bei der Begutachtung der Strukturen folgende Punkte besonders beachtet werden:

- Beurteilung der Grenzen des Auflösungsvermögens im Verhältnis zur Schichtdicke, was anhand von Teststrukturen, z.B. Kämmen, Säulen, Schachbrettern u. a. m. sowohl lichtmikroskopisch, wie auch in einigen Fällen rasterelektronenmikroskopisch durchgeführt wird.
- Untersuchung der Qualität und Strukturtreue der Resistflanken sowohl am REM als auch am Laserscannmikroskop.
- Die Haftung der Strukturen am Substrat lässt sich in erster Näherung anhand von Säulen lichtmikroskopisch überprüfen. Eine eingehende Untersuchung des Übergangsbereichs Resist/Substrat wurde wiederum am REM durchgeführt.

Der Aufbau der LIGA-Prozesslinie gestaltet sich recht komplex, da diese aus mehreren zum Teil sehr unterschiedlichen Einzelprozessen besteht, die jeder für sich optimiert werden müssen, um sie in die Prozesslinie einfügen zu können. Es handelt sich bei den für den Aufbau der LIGA-Prozesslinie benötigten Anlagen größtenteils um Geräte, die, wie die Galvanikanlage und die Heißpräganlage, zum ersten Mal in Betrieb genommen wurden. Die Reinraumanlage ist in dieser Form speziell für das Anwenderzentrum BESSY II konzipiert worden.

3. SU-8 als Resist für die Röntgentiefenlithographie

Der Standardresist für die Röntgentiefenlithographie ist das PMMA. Hier soll mit dem SU-8 ein weiterer Resist für die Röntgentiefenlithographie untersucht werden, der als Negativresist das Pendant zu PMMA bildet und bisher vornehmlich in der UV-Lithographie eingesetzt wurde. Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit zeigen jedoch, dass SU-8 eine Reihe von Vorteilen bietet. Herausragend ist die Empfindlichkeit des Materials, so dass wesentlich kürzere Belichtungszeiten erforderlich sind. Im Hinblick auf die technische Nutzung, insbesondere die Fertigungskosten von Mikrokomponenten, ergeben sich daher Perspektiven der Direktfertigung von Mikrostrukturen, die bei Nutzung von PMMA undenkbar sind.

3. 1 Chemischer Aufbau und Reaktionsweise von SU-8

Um die Möglichkeiten und Grenzen beim Einsatz von SU-8 in der Röntgentiefenlithographie und der Maskentechnologie zu charakterisieren, ist eine genauere Betrachtung des Aufbaus und des Reaktionsmechanismus notwendig. Dabei werden der chemische Aufbau, die unterschiedlichen Reaktionen sowie die physikalischen Gegebenheiten im System SU-8 untersucht. Zur Charakterisierung der Unterschiede, die zwischen UV-Belichtung einerseits und Synchrotronbelichtung andererseits bestehen, ist es erforderlich, die einzelnen physikalisch-chemischen Bedingungen der Belichtungsarten sowie die entsprechenden Reaktionsabläufe im System SU-8 bis hin zur thermischen Unterstützung der Vernetzungsreaktion zu untersuchen.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde u. a. SU-8 100 mit einem Feststoffanteil von 73 % Gew., der Firma MicroChemCorp. verwendet. Dieser enthält als Lösungsmittel 27 % Gew. γ Butyrolacton. Es wurde darauf verzichtet, die Unterschiede, die durch andere Lösungsmittel wie Cyclopentanone [Shaw01] entstehen, herauszuarbeiten. Bestandteile des Feststoffanteils sind eine Epoxy - Novolak Monomereinheit, ein Gemisch aus verschiedenen Triarylsulfoniumsalzen 1 - 5 % Gew. sowie das für die Löslichkeit des Oniumsalzgemisches erforderliche Propylen Carbonat 1 - 5 % Gew. [Micr00].

Die in Abb. 30 gezeigte Monomereinheit des SU-8 ist eine aromatisch - aliphatische Verbindung aus 4 Bisphenol-A-Bisepoxyether Gruppen.

Die funktionellen Gruppen dieses Moleküls bilden die in Abb. 30 in Dreiecksform dargestellten Epoxidgruppen (rot). Diese sind durch das nachbarständige Kohlenstoffatom über eine Ätherbrücke mit den jeweiligen Phenylgruppen des Bisphenol-A verbunden. Jeweils 2 solcher Gruppen bilden, verbunden durch eine tertiär-Butyleinheit ein Bisphenol-A-Bisepoxyether Molekül, wobei 4 dieser Moleküle eine SU-8 Monomereinheit ausmachen.

Aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung handelt es sich beim SU-8 um ein Epoxydharz, wobei Epoxydharze aufgrund des über eine Sauerstoffbrücke erfolgten Bindungsaufbaus Polyether sind.

Der Photosäuregenerator des SU-8 besteht aus einem Gemisch aus Trisulfoniumhexafluoroantimonatsalzen. Dieses Gemisch setzt sich zusammen aus dem Bis- Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat, bei den 2 Triarylsulfonium Gruppen über eine Schwefelbrücke miteinander verbunden sind und dem Thio-Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat, dessen Triarylsulfonium Gruppe durch einen weiteren schwefelverbrückten Phenylring ergänzt wird.

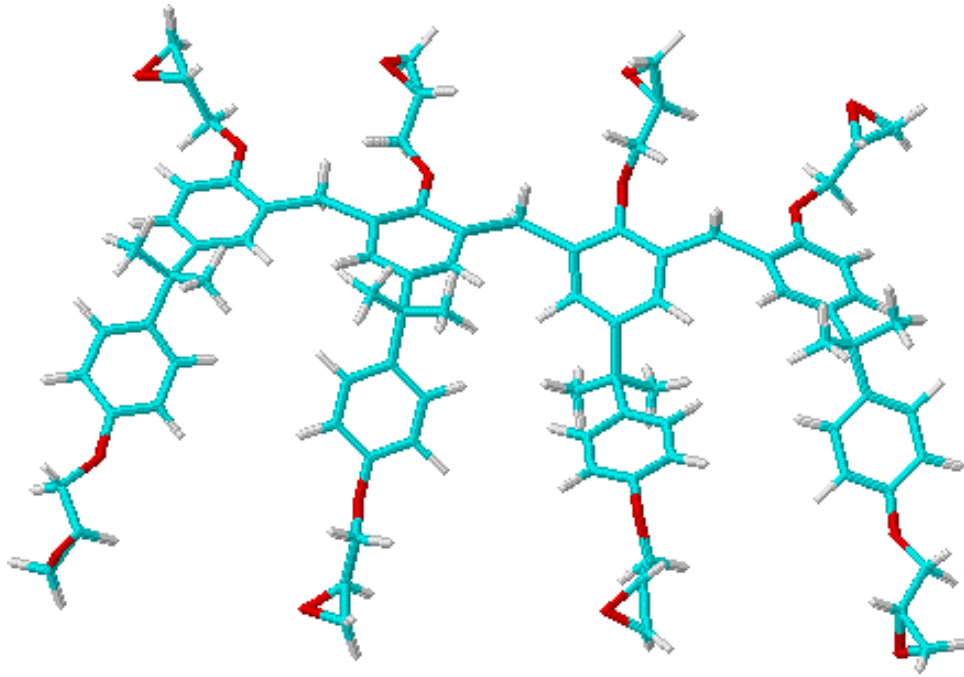
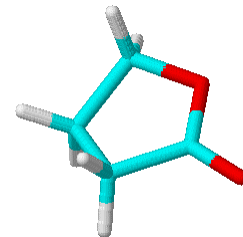


Abb. 30

[nach Lore98] Epoxy-Novolak basierte Monomereinheit des SU-8, die aus jeweils 4, über eine aliphatische Brücke verbundene Bisphenol-A-Bisepoxyether Gruppen zusammengesetzt ist. Ein solches Bisphenol-A-Bisepoxyether Molekül ist seinerseits aus 2 über eine aliphatische Brücke verbundene Phenylgruppen (blau, hexagonal), dem Bisphenol A sowie jeweils 2 endständigen, durch eine aus dem Bisphenol-A resultierende Ätherbindung (rot) mit den Aromaten verbundenen Epoxidgruppen (rot-blau, Dreiecksform) zusammengesetzt. Kohlenstoffatome sind hier blau dargestellt, Sauerstoffatome rot und Wasserstoffatome weiß.

Abb. 31

γ Butyrolacton (Tetrahydro - 2 - Furanon), das heterocyclische Lösungsmittelmolekül des SU-8. Kohlenstoff ist blau dargestellt, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß.



Der aus Trisulfoniumhexafluoroantimonatsalzen bestehende Photosäuregenerator des SU-8, im folgenden als PAK (Photoaktive Komponente) bezeichnet (Abb. 32), ist für die bei der Belichtung auftretende chemische Verstärkung des Resists verantwortlich.

Das Konzept der chemischen Verstärkung beruht auf dem Einsatz einer photochemisch erzeugten Säure als Katalysator, die eine Kaskade chemischer Reaktionen im Resist bewirkt und als Multiplikator des Reaktionsmechanismus agiert [Ito99].

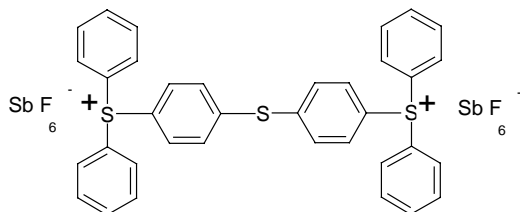
Abbildung 33 veranschaulicht den ersten Schritt der die chemische Verstärkung kennzeichnenden Reaktionen. Das Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonatsalz, im folgenden auch als Oniumsalz bzw. PAK (Photoaktive Komponente) bezeichnet, reagiert bei UV-Belichtung durch Absorption eines Photons, wodurch die Abspaltung einer Phenylgruppe unter Freisetzung eines katalytischen Protons und die Spaltung der S-Sb Ionenbindung hervorgerufen wird.

Das Kation ist die lichtabsorbierende Komponente und damit der photochemisch relevante Anteil des Moleküls, der die UV-Absorptionscharakteristika bestimmt und für die photochemische Anregung des Moleküls verantwortlich ist [Criv00]. Die Absorptionsbereiche der $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ Elektronenübergänge konjugierter Systeme liegen bei der UV-Belichtung im Bereich der g- (436 nm), h- (405 nm) und i-Linie (365 nm) der Quecksilberhochdruckdampflampe [Hess87]. Die photochemische Anregung von π - respective n-Elektronen des

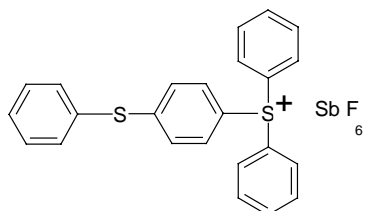
Bis-Triarylsulfonium- bzw. des Thio-Triarylsulfonium-Kations ist demzufolge Auslöser der Photolyse der PAK.

Art und Stabilität des Anions bestimmen die Säurestärke der durch die Photolyse freigesetzten Säure sowie ihren Wirkungsgrad als Reaktionsstarter (Katalysator) der Vernetzungsreaktion [Criv99]. Demnach ist das SbF_6^- Anion für die Stabilisierung der Photosäure und damit für die Wirksamkeit des katalytischen Protons entscheidend.

Ein Gemisch aus Bis- und Thio-Triarylsulfoniumsalzen mit PF_6^- bzw. SbF_6^- als Anionen wird von Crivello 1999 als ein weitverbreiteter, wirksamer Photoinitiator beschrieben. Lorenz 1998 kennzeichnet den Photoinitiator des SU-8 als das Bis- bzw. Thio-Triarylsulfoniumsalz des Hexafluoroantimonats.



Bis-Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat



Thio-Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat

Abb. 32

[nach Lore98] Die photoaktive Komponente des SU-8 besteht aus einem Gemisch von Trisulfoniumhexafluoroantimonatsalzen. Das Bis-Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat besitzt im Gegensatz zum Thio-Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat zwei positive Ladungen, an die SbF_6^- Anionen gebunden sind, was bei Belichtung zur Freisetzung von zwei statt einem Proton wie im Falle des Thio-Salzes führt.

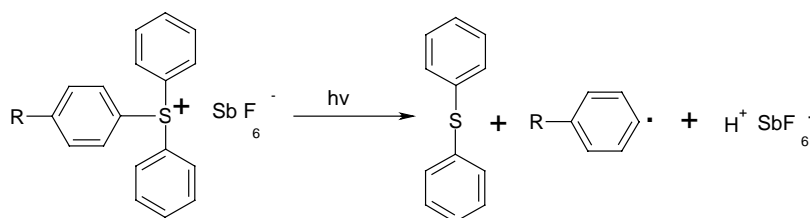


Abb. 33

Durch UV-Belichtung angeregte heterolytische Spaltung des Oniumsalzes infolge Photolyse und Freisetzung des für die chemische Verstärkung des Resists verantwortlichen katalytischen Protons.

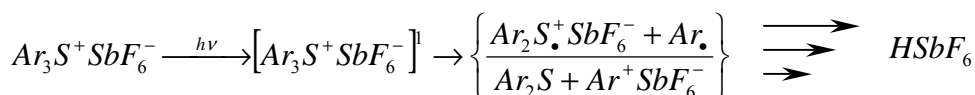


Abb. 34 Homolytische und heterolytische Spaltung des Triarylsulfoniumsalzes [Criv99]

Es laufen zwei zueinander konkurrierende Prozesse ab, die homolytische und die heterolytische Spaltung der C-S Bindung in Kation und Radikal sowie in Kation- und Radikalfragmente (Abb. 34). Wobei im Falle des Triarylsulfoniumsalzes die heterolytische Spaltung bevorzugt stattfindet [Criv99].

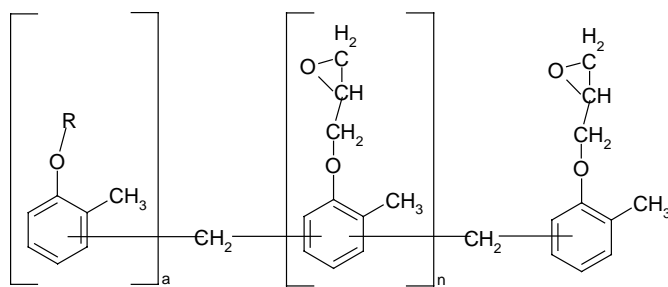
Die Funktionsweise chemisch verstärkter Negativresists ist nach Patsis et al. 2002 [Pats02] durch drei unterschiedliche Mechanismen charakterisiert:

1. Die Diffusionsrate R_d , die die Bewegung der katalytischen Protonen im Polymer beschreibt.
2. Die Vernetzungsrate R_r , die die Anzahl der Reaktionen, also der Kettenverknüpfungen beschreibt.
3. Der Käfigeffekt, der die sterische Hinderung beinhaltet und ab einer bestimmten Vernetzungsdichte die Weiterreaktion deutlich erschwert, um sie schließlich völlig zu verhindern.

Wenn $R_d > R_r$ ist, handelt es sich um einen reaktionskontrollierten Mechanismus. Die Kettenverknüpfung ist der langsame, reaktionsbestimmende Schritt, die Diffusion von Protonen im Molekül ist begünstigt.

Wenn $R_d < R_r$ handelt es sich um einen diffusionskontrollierten Mechanismus. Die Diffusion der durch die Photoreaktion freigesetzten Säure ist in diesem Fall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Patsis et al. 2002 [Pats02] gehen bei dem von ihnen untersuchten Epoxy Cresol Novolak Resist (Abb. 35), der Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat als PAK beinhaltet, von einem diffusionskontrollierten Mechanismus aus.



Epoxy Cresol Novolac (ECN)

Abb. 35

[aus May88] Epoxy Cresol Novolak ist in Aufbau und Funktionsweise der Epoxy novolakbasierten Monomereinheit des SU-8 vergleichbar

Die von Patsis et al. 2002 [Pats02] durchgeführten Untersuchungen erfolgten u. a. an ECN bei einer Vernetzungstemperatur von 90 °C bzw. 110 °C sowie einem PAK Anteil von 5 %. Aufgrund der Übereinstimmungen in Aufbau und Funktionsweise des von Patsis et al. 2002 [Pats02] untersuchten Epoxy Cresol Novolak Resists mit dem SU-8 wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass auch die Vernetzungsreaktion des SU-8 nach einem diffusionskontrollierten Mechanismus abläuft.

Aus der Annahme, dass die Diffusion der katalytischen Protonen der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der photochemisch induzierten Reaktion des SU-8 ist, ergibt sich eine vergleichsweise schnelle Aufspaltung der Epoxydbindungen sowie eine kovalente Bindungsbildung der Monomereinheiten untereinander, aber auch innerhalb der Monomereinheiten. Dies führt zu einer raschen Erstarrung der sich vernetzenden Monomereinheiten und zur Ausbildung des Käfigeffekts. Diese der Diffusion der Protonen entgegengerichtete Wirkung führt trotz chemischer Verstärkung des SU-8 zu dessen gutem Auflösungsvermögen. Der geringe Radius der Protonen wirkt nur bis zum Eintritt der sterischen Hinderung der Reaktion, dann verlieren die katalytischen Protonen durch den Käfigeffekt ihre Wirksamkeit.

Bei der Vernetzungsreaktion des SU-8 handelt es sich um eine Ätherhärtung durch kationische Polymerisation von Epoxygruppen. Die Epoxygruppen der Monomereinheit reagieren

mit dem durch Anregung (ionisierende Strahlung) aus einem Gemisch von Oniumsalzen freigesetzten Proton (Abb. 36).

Da die Monomereinheit des SU-8 über jeweils 8 reaktive Gruppen verfügt, laufen multiple Vernetzungsreaktionen ab, die sowohl die einzelnen Monomereinheiten miteinander verbinden, als auch zu intramolekularen Bindungen führen können.

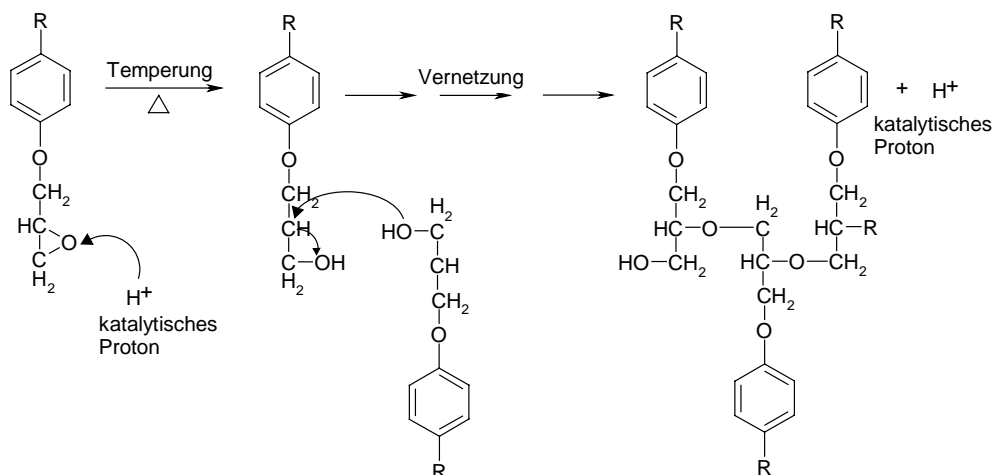


Abb. 36

Die durch die Wirkung eines Protons katalysierte kationische Polymerisation der Epoxydgruppen führt zur Ätherhärtung (Vernetzung) des Epoxydharzes, wobei sich die Darstellung im wesentlichen auf die reaktiven Gruppen beschränkt. Das katalytische Proton greift dabei am Sauerstoff der Epoxygruppe an, der durch seine freien Elektronenpaare mit partiell negativer Überschussladung versehen ist. Es folgt die Öffnung des Epoxydrings sowie der Angriff eines in Bindungsnähe befindlichen Sauerstoffatoms auf den nichtgesättigten Kohlenstoff des geöffneten Epoxydringes. Diese Reaktion führt durch die Bildung von n Ätherbindungen zur Vernetzung, wobei das katalytische Proton nach jeder Reaktion wieder freigesetzt wird.

Das photochemisch gebildete Proton greift am Sauerstoff der Epoxygruppe an. Die zum endständigen Kohlenstoff führende Epoxydbindung wird gespalten, wobei der Sauerstoff eines in Bindungsnähe befindlichen Monomers die Bildung einer neuen O-C Bindung anstrebt, die zum C einer sich in einem entsprechenden Abstand befindlichen Epoxygruppe geschlossen wird. Die Fortsetzung dieser Reaktion, die durch das Proton katalytisch angeregt wird, führt zur Vernetzung bzw. Härtung des Epoxydharzes. Hierbei handelt es sich um Kettenwachstum und Verzweigungsbildung, was eine Umwandlung vom Thermoplasten zum Duroplasten zur Folge hat.

Bei der Vernetzungsreaktion von Epoxydharzen tritt keine Abspaltung niedermolekularer Reaktionsprodukte auf, was zu einer geringen Mikroporosität führt [Domi98]. Einschchlussbedingte Hohlräume sind folglich auf den im Resist verbliebenen Restlösungsmittelgehalt zurückzuführen (vergl. Kap. 4).

Schlussfolgerung

Aufgrund der deutlichen Parallelen in Zusammensetzung und Reaktionsweise mit dem von Patsis et al. 2002 [Pats02] beschriebenen Reaktionsmechanismus wird auch beim SU-8 von einem diffusionskontrollierten Mechanismus ausgegangen, was durch das relativ gute Auflösungsvermögen des SU-8 bestätigt wird. Eine größere Beweglichkeit und damit ein größerer Aktionsradius der Protonen nach ihrer Freisetzung aus der PAK müsste sich in einer mit dem SU-8 zu erzielenden schlechteren Auflösung niederschlagen. Ebenso wird an dieser Stelle deutlich, dass der Mechanismus der Vernetzungsreaktion des SU-8 bei beiden untersuchten Belichtungsarten, bei der UV-Belichtung und bei der Synchrotronstrahlungsbelichtung, dem

gleichen Reaktionspfad folgt. Das Fortlaufen der Vernetzungsreaktion nach Beendigung der Belichtung wird durch die Zufuhr thermischer Energie beschleunigt, was sowohl nach einer UV- als auch nach einer SR-Belichtung zu beobachten ist. Ein vergleichbarer Effekt, bei dem die Polymerisationsreaktion nach Beendigung der Belichtung weiterläuft, ist von Decker et al. 1990 [Deck90] beschrieben worden.

Die wesentlichen Unterschiede der UV- und der Synchrotronbelichtung liegen in der Art der Freisetzung der katalytischen Protonen, wie unten noch detailliert erläutert wird.

3. 2 Vergleich der UV- und SR- Belichtung von SU-8

Ziel der Untersuchung ist die Aufklärung der Wirkungsweise des SU-8 bei SR-Belichtung. Eine Prozessoptimierung hinsichtlich der Abbildungsgenauigkeit, der Maßhaltigkeit sowie des Auflösungsvermögens setzt die genaue Kenntnis des Verhaltens bei SR-Belichtung voraus. Im Falle des SU-8 betrifft dies in erster Linie die Kenntnis der Anzahl der Protonen, die als Folge der Photoreaktion freigesetzt werden sowie deren Auswirkung auf die anschließende Vernetzungsreaktion.

3. 2. 1 Zusammensetzung und reaktive Komponenten des SU-8

Im folgenden wird die molekulare Zusammensetzung von Epoxydharz und PAK des SU-8 aufgeschlüsselt, um die physikalisch/chemisch wirksamen Anteile berechnen zu können. Es wird an dieser Stelle von der Annahme ausgegangen, dass beide im Gemisch der PAK vorkommenden Komponenten im Resist zu jeweils 50 % vertreten sind.

Zusammensetzung des Epoxydharzes			Zusammensetzung der PAK				
Element	Anzahl	Molmasse g/mol Epoxydharz	Element	Anzahl bis-t. thio-t.		Molmasse g/mol bis - triarylsulfonium	Molmasse g/mol thio - triarylsulfonium
C	83	996,8	C	36	24	432,4	288,3
H	70	70,6	H	28	19	28,2	19,2
O	16	256	S	3	2	96,2	64,1
			Sb	2	1	243,5	121,8
			F	12	6	228	114
Gesamt		1323,4	Gesamt			1028,3	607,4

Tab. 4 Zusammensetzung des SU-8

Aus der Tab. 4 ist eine Molmasse des Epoxydharzes von 1323 g/mol, sowie eine durchschnittliche PAK Molmasse von $(1028 + 607)/2 = 818$ g/mol zu entnehmen. Tab. 5 gibt einen Überblick über die prozentualen Anteile der einzelnen Komponenten des Resists sowie deren Dichte, die zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten des SU-8 eingesetzt werden.

Komponente	Gesamtgewicht g/mol	Anteil % Gew.	Dichte g/cm ³
SU-8 100		100	1,233¹
γ - Butyrolacton		27	1,1229 ²
Epoxydharz	1323	68	1,231 \pm 0,06 ³
PAK	818	5 ⁴	1,85
Feststoffanteil		100	1,274
davon Epoxydharz		93	1,231 \pm 0,06 ³
davon PAK		7	1,85

Tab. 5 Dichte und Anteil % Gew. der einzelnen SU-8 Komponenten. Der zum Lösen der PAK notwendige Anteil von 1-5 % Gew. an Propylen Carbonat bleibt hier unberücksichtigt. 1 [Micr01], 2 [Römp99], 3 [Chem4.0], 4 [Ling00].

Photoaktive Komponente

Für die Abschätzung des PAK-Anteils im Resist wird wie bei Ling et al. 2000 [Ling00] von einem Anteil von 5 % Gew. PAK am Gesamtresist ausgegangen, wobei die Herstellerangaben [Micr01] den PAK-Anteil nur auf den Bereich zwischen 1-5 % Gew. eingrenzen. Durch Absorptionsmessungen wurde der PAK-Anteil von 5 % bestätigt. Für die Untersuchung der Auswirkungen der SR-Belichtung auf den SU-8 wird bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten von einer Resistzusammensetzung ohne Restlösungsmittelgehalt ausgegangen. Der PAK-Anteil am Feststoffgehalt beträgt demnach 7 %. Da nicht bekannt ist, aus welchen Anteilen der beiden Oniumsalze sich die PAK zusammensetzt, wird von der Annahme ausgegangen, dass beide zu jeweils 50 % Anteil an der Zusammensetzung der PAK haben.

Epoxidharz

Aus einem Anteil von 7 % PAK am Feststoffgehalt ergeben sich 93 % Epoxydanteil am Feststoffgehalt.

Versuchsdurchführung

Zur Ermittlung der durch die Vernetzungsreaktion hervorgerufenen Veränderungen im SU-8 wurden Flutbelichtungen vollständig bedeckter Substrate mit UV- und Synchrotronstrahlung bei unterschiedlichen Dosiswerten durchgeführt, wobei alle anderen Parameter konstant gehalten werden (Tab. 6).

Resist	Substrat	Schichtdicke μm	Beschichtung	Trocknung	
				Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Zeit min
SU-8 50	Si-Wafer	50	aufschleudern	90	60

Tab. 6 Versuchsparmeter

Eine direkte Messung des aus Belichtung und Temperung resultierenden Vernetzungsgrads, wie sie zur Beurteilung des Belichtungs Vorgangs erforderlich wäre, ist nicht möglich. In Anbetracht dieser Tatsache wird für die vorliegende Arbeit die Möglichkeit einer indirekten Bestimmung des Vernetzungsgrades über die Vermessung der auftretenden Vernetzungsspannungen gewählt, wobei von der Annahme ausgegangen wird, dass die Vernetzungsspannungen ein reproduzierbares relatives Maß für den Vernetzungsgrad darstellen. Dies erfordert zunächst die genaue Ermittlung der Dosisablagerung beider Belichtungsarten.

3. 2. 2 Abschätzung der Dosis in der UV-Belichtung

Bei einem durch Strahlungsabsorption induzierten Übergang des Moleküls aus einem Grundzustand der Energie E_j in einen angeregten Zustand der Energie E_k wird das Energiequantum $h\nu$ zugeführt.

$$(8) \quad h\nu = E_k - E_j$$

Um nun die Quantenausbeute mittels optischer Absorptionsmessungen bestimmen zu können, ist, wie im folgenden beschrieben, die Kenntnis der Extinktion sowie des molaren Extinktionskoeffizienten Voraussetzung.

Die 50 μm dicke SU-8 Schicht wird mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt. Das Absorptionsverhalten des SU-8 wird, wie von Lorenz 1998 [Lore98] durch UV/VIS Absorptionsmessungen nachgewiesen, zum überwiegenden Anteil von der PAK bestimmt, da reines

Epoxy-Novolak Harz im Bereich der g- (436 nm), h- (405 nm) und i-Linie (365 nm) eine sehr hohe Transmission aufweist. Die PAK spaltet nach der Absorption eines Photons ein Proton ab. Die aus dieser Reaktion resultierenden Moleküle absorbieren stärker im UV-Bereich als das Ausgangsmolekül der PAK. Wie aus Abb. 37 ersichtlich ist, nimmt die Absorption vom unbelichteten zum belichteten Resist für den langwelligen UV-Bereich oberhalb von 350 nm zu. Für 365 nm liess sich dieses Verhalten mit eigenen Messungen am Süss-Belichter MA6 bestätigen.

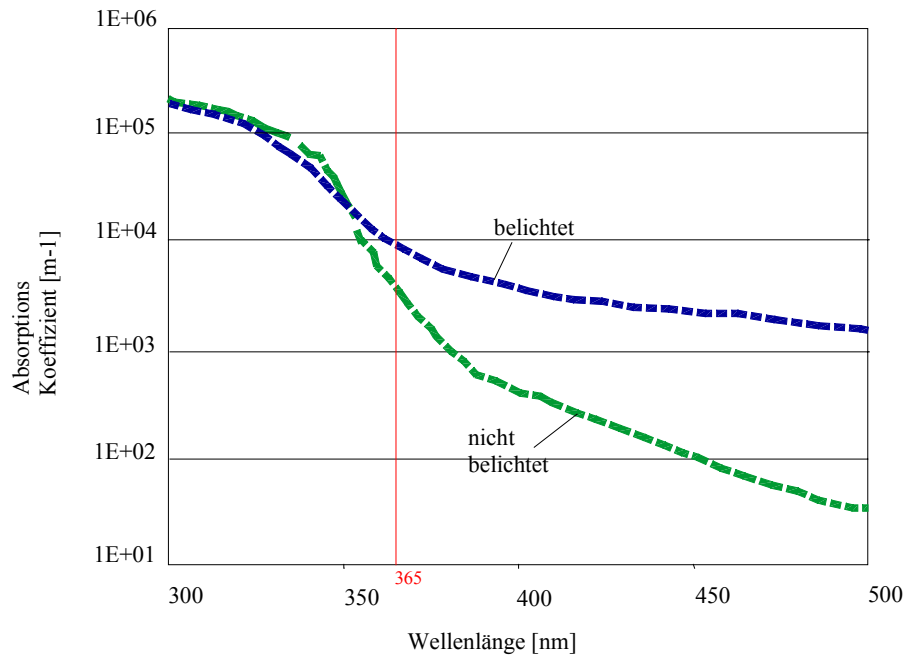


Abb. 37 [nach Ling00] Absorptionsverhalten des belichteten und des unbelichteten SU-8

Der Absorptionskoeffizient für eine Wellenlänge von 365 nm wurde von Ling et al. 2000 [Ling00] mit $\alpha = 3985 \text{ m}^{-1}$ bestimmt. Daraus lässt sich die Intensität in Abhängigkeit der Eindringtiefe x mittels des Beerschen Absorptionsgesetzes berechnen:

$$(9) \quad I = I_0 e^{-\alpha x}$$

x = Schichtdicke $50 \text{ } \mu\text{m} = 50 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

α = Absorptionskoeffizient 3985 m^{-1} bei 365 nm (nicht belichtet)

I_0 = Anfangsintensität von 10 mW/cm^2 am Belichter

Die Dosis in der Tiefenlithographie wird durch die absorbierte Energie pro Volumeneinheit definiert. Die Intensität oder anders ausgedrückt, die Leistung pro Flächeneinheit, nimmt innerhalb einer infinitesimalen Eindringtiefe von dx um den Betrag dI ab, daraus lässt sich die Dosis D für die Belichtungszeit t berechnen:

$$(10) \quad D = \frac{dI}{dx} \cdot t = -\alpha I_0 e^{-\alpha x} \cdot t$$

Die Intensität am Belichter wird mit einem kalibrierten Photodetektor gemessen, wobei der Wert für die durchgeführten Untersuchungen auf ca. $10,0 \text{ mW/cm}^2$ eingestellt wird. Mit einem Brechungsindex des Resists von ca. 1,7 werden ca. 7 % des eingestrahnten UV Lichts an

der Oberfläche reflektiert. Damit erhält die Oberseite des Resists eine Anfangsintensität von $9,3 \text{ W/cm}^2$, wobei 82 % des einfallenden Lichts nach Durchgang von $50 \mu\text{m}$ nicht absorbiert werden. Daraus lässt sich für die Zeit von 1 s eine mittlere Dosis von ca. $D = 300 \text{ mJ/cm}^2$ errechnen. An der Si-Waferoberfläche wird die Restintensität zu 66 % [Edwa85] reflektiert, das sind ca. 5 mW/cm^2 . Die hieraus resultierende Dosis von ca. 163 mJ/cm^2 wird zu einer gesamten Dosis von 463 mJ/cm^2 für 1 s Belichtungszeit addiert. Bei einer Belichtungszeit von 15 sec werden 7 J/cm^2 vom Resist absorbiert und damit photochemisch wirksam. Die durch die Zunahme des Absorptionskoeffizienten im belichteten Resist bedingte Verringerung der Transmission wird dabei vernachlässigt.

3. 2. 3 Berechnung des Absorptionskoeffizienten in der SR Belichtung

Die Abschätzung des Wirkungsgrads bei der SR-Belichtung gestaltet sich komplexer. Zunächst werden aus den atomaren Wirkungsquerschnitten die molekularen Wirkungsquerschnitte des Epoxy-Monomers und der PAK zum Vergleich mit einem PMMA-Monomer errechnet. Daraus ergeben sich dann die Absorptionskoeffizienten von Epoxydharz, PAK, SU-8 und zur vergleichenden Betrachtung die des Standardresists PMMA. Bei der Absorption sind aufgrund der hohen Photonenenergien die Elektronen auf den inneren Schalen der bestrahlten Atome entscheidend. Die Art der Molekülbindung ist im Primärprozess vernachlässigbar. Die stöchiometrische Zusammensetzung des Absorbers ist daher wichtig.

Abb. 39 zeigt die Photoabsorptionsquerschnitte der einzelnen Elemente des SU-8: Antimon, Fluor, Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel und Wasserstoff als Funktion der Photonenenergie. Es sind hier ausschließlich die Photoabsorptionsquerschnitte der einzelnen Elemente berücksichtigt. Die stöchiometrische Verteilung im SU-8 wird erst im folgenden genauer betrachtet. Im Bereich zwischen 1 und 10 keV werden die K-Schalenelektronen des Schwefels (blau) sowie die L-Schalenelektronen des Antimons (schwarz) angeregt. Die Daten der Photoabsorptionsquerschnitte einzelner Elemente sind der *NIST*-Datenbank [Hubb88] entnommen. Mit diesen Daten lassen sich, unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Zusammensetzung Wirkungsquerschnitte und Absorptionskoeffizienten berechnen.

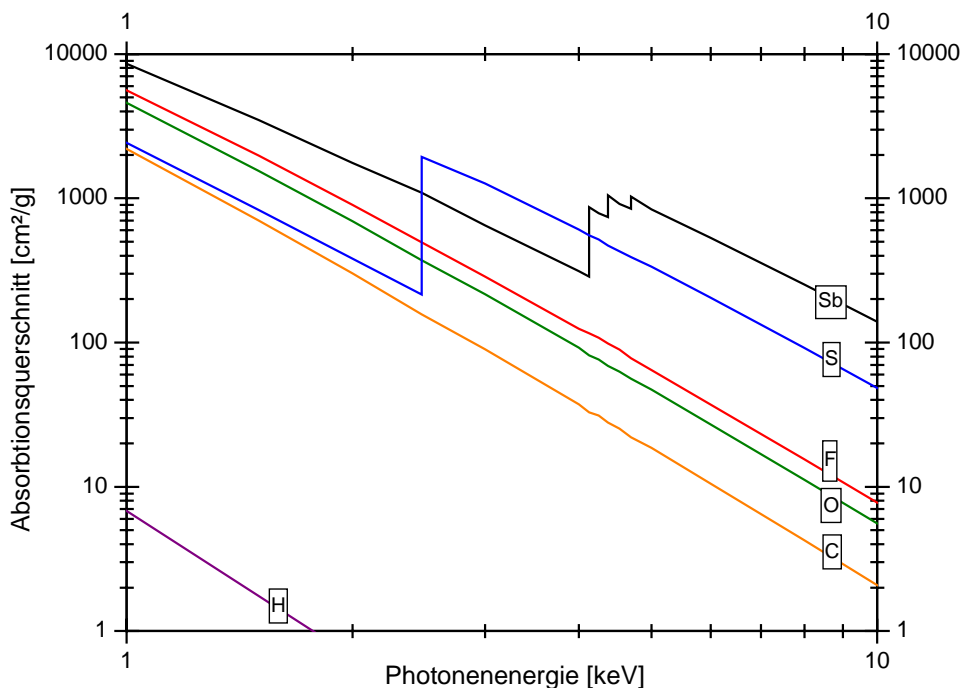


Abb. 38 Photoabsorptionsquerschnitte der Elemente Antimon, Fluor, Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel und Wasserstoff als Funktion der Photonenenergie [Nist Datenbank [Hubb88]].

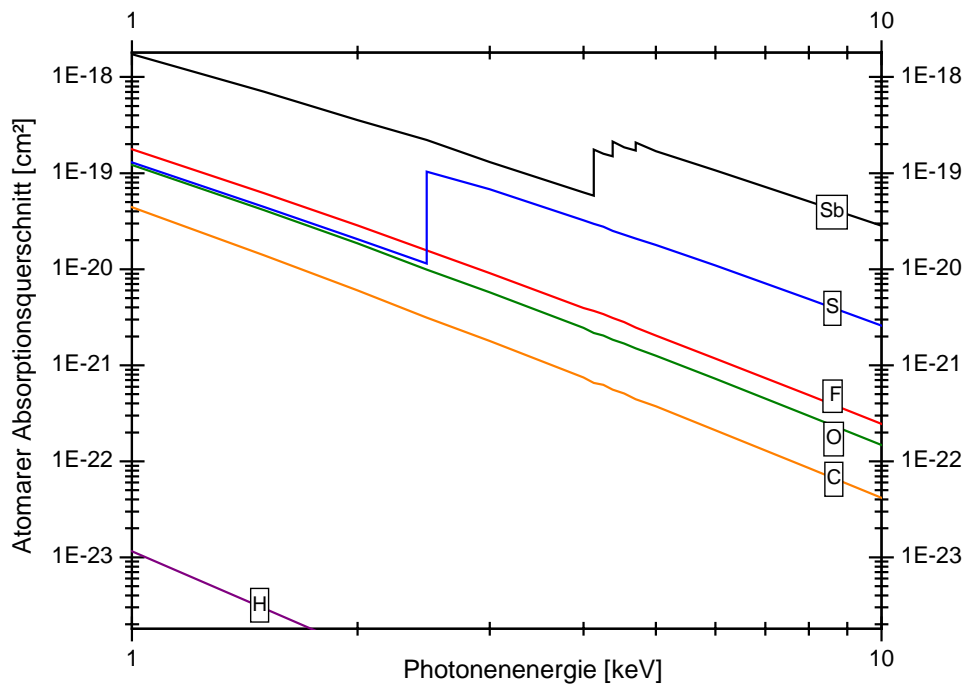


Abb. 39 Atomare Photoabsorptionsquerschnitte der in PMMA, Epoxydharz und PAK vorhandenen Elemente, errechnet aus Daten der Abbildung 38.

In Abb. 39 sind die atomaren Photoabsorptionsquerschnitte von SU-8 als Funktion der Photonenenergie gezeigt. Es wird deutlich, dass der atomare Photonenabsorptionsquerschnitt des Sb (schwarz) deutlich größer ist als bei den übrigen Atomen des SU-8.

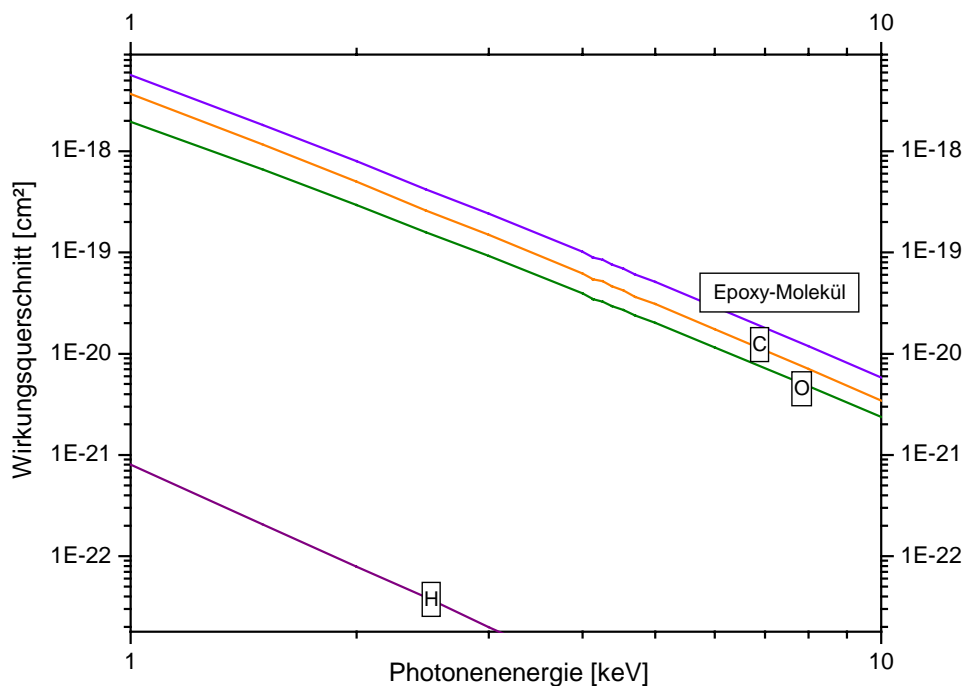


Abb. 40 Wirkungsquerschnitt eines Epoxy-Moleküls im Vergleich zu den Anteilen der beteiligten Elemente.

In Abb. 40 ist der Wirkungsquerschnitt eines Epoxy-Moleküls (violett) im Vergleich zu den Wirkungsquerschnitten der stöchiometrisch gewichteten einzelnen Elemente des Epoxy-Moleküls dargestellt. Analog dazu zeigt Abb. 41 den molekularen Wirkungsquerschnitt eines PAK-Moleküls sowie dessen stöchiometrisch gewichtete Bestandteile.

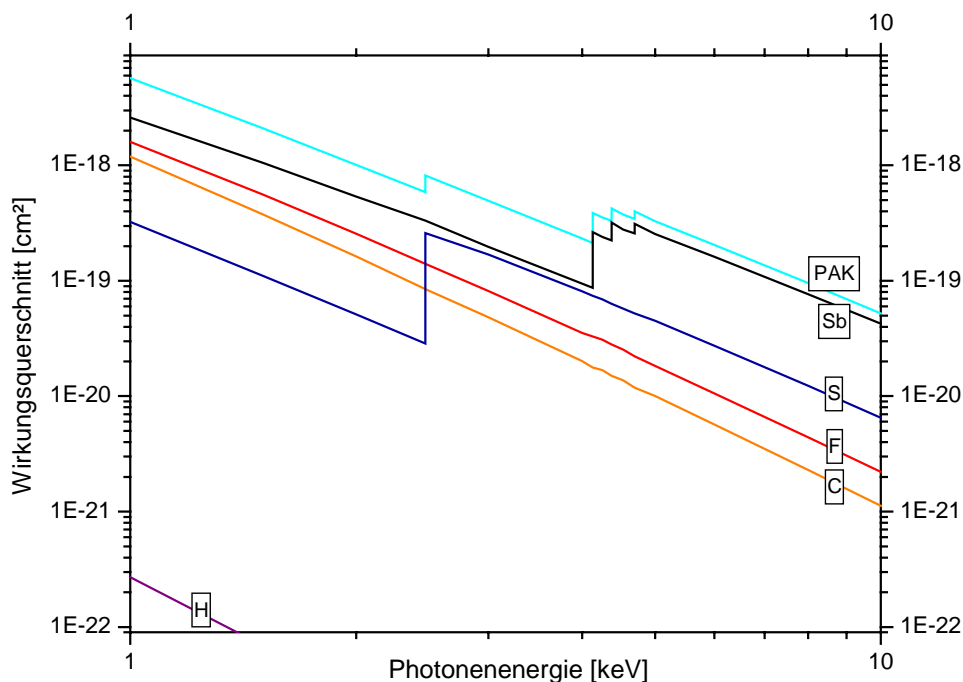


Abb. 41 Wirkungsquerschnitte eines PAK-Moleküls (hellblau) im Vergleich zu den Anteilen der beteiligten Elemente.

Zum Vergleich sind in Abb. 42 der molekulare Wirkungsquerschnitt eines PMMA-Monomers sowie dessen stöchiometrisch gewichtete Bestandteile dargestellt. Dabei fällt auf, dass der molekulare Wirkungsquerschnitt der PAK (Abb. 41) deutlich über demjenigen des Epoxy-Moleküls (Abb. 40) bzw. dem des PMMA-Monomers (Abb. 42) liegt.

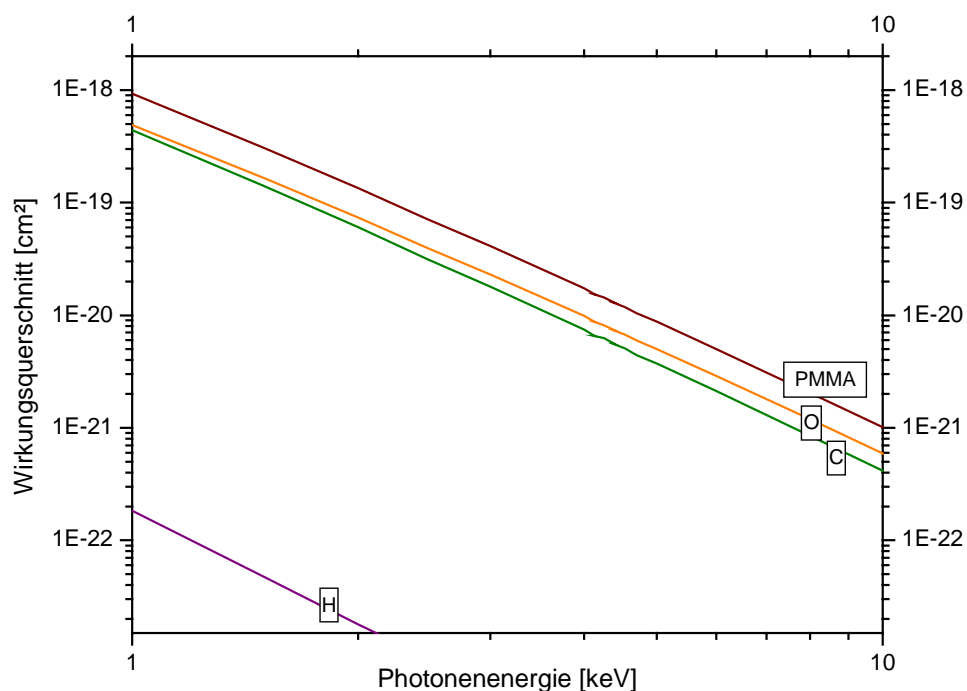


Abb. 42 Wirkungsquerschnitte eines PMMA Monomers (braun) im Vergleich zu den Anteilen der beteiligten Elemente.

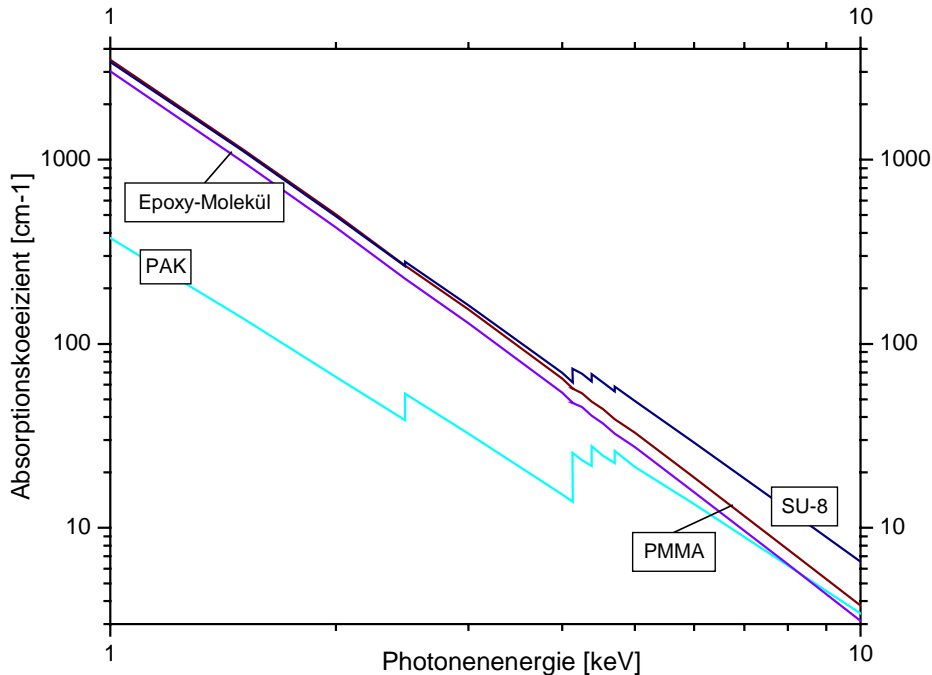


Abb. 43 Molekulare Absorptionskoeffizienten der mit ihren prozentualen Anteilen gewichteten Komponenten des SU-8 (marineblau): PAK (cyan) und Epoxidharz (violett) sowie zum Vergleich PMMA (braun).

Die Absorptionskoeffizienten in Abb. 43 lassen sich aus den o. g. Wirkungsquerschnitten und der Dichte berechnen. Der Absorptionskoeffizient des PMMA (braun) ist bei einer Photonenenergie kleiner als 2,4 keV gleich dem des SU-8 (marineblau). Oberhalb von 2,4 keV ist der Absorptionskoeffizient des SU-8, bedingt durch die Absorption an der K-Schale des S und die Absorption an den L-Schalen des Sb größer als der Absorptionskoeffizient des PMMA. Demnach ist der Absorptionskoeffizient des SU-8 in Teilen des für die Röntgentiefenlithographie relevanten Bereichs zwischen 1 und 10 keV grösser als der Absorptionskoeffizient des bisher als Standardresist eingesetzten PMMA.

Daraus folgt, dass aufgrund des grösseren Absorptionskoeffizienten des SU-8 bei gleicher Dosis mehr Strahlung absorbiert werden kann als beim PMMA.

Der Effekt der Photoabsorption allein ist jedoch nicht ausreichend, um die im Vergleich mit dem SU-8 um 3 Zehnerpotenzen höhere Dosis zu erklären, die für die Belichtung des PMMA benötigt wird. Tatsächlich ist auch hier die chemische Verstärkung der entscheidende Prozess, der die wesentlich höhere Empfindlichkeit des SU-8 bewirkt.

Abschätzung der Fluoreszenzwahrscheinlichkeiten

Die Wahrscheinlichkeit für ein Fluoreszenzereignis der K-Schale ist bei kleinen Kernladungszahlen fast Null, steigt mit der Kernladungszahl und ist bei Kernladungszahlen über 50 größer als 90 % [Xray96]. Bei einer Beschränkung des für die Röntgentiefenlithographie relevanten Bereichs zwischen 1 und 10 keV sind nur noch die L-Schalenfluoreszenzwahrscheinlichkeit des Antimon sowie die K-Schalenfluoreszenzwahrscheinlichkeit des Schwefels von Bedeutung, wobei die Fluoreszenzwahrscheinlichkeiten der L und M Schalen ohnehin deutlich kleiner sind als die der K-Schale.

Die L-Schalenfluoreszenzwahrscheinlichkeit des Antimons liegt im Energiebereich zwischen einem und zehn keV bei etwa 7 %, die K-Schalenfluoreszenzwahrscheinlichkeit des Schwefels bei etwa 5 % [Xray96]. Die Fluoreszenzwahrscheinlichkeiten der übrigen Elemente können aufgrund ihrer kleinen Kernladungszahlen vernachlässigt werden. Daraus kann geschlossen werden, dass im Bereich zwischen 1 und 10 keV bei Sb zu 93 %, bei S zu 95 % und bei allen übrigen Elementen zu ca. 100 % Augerelektronen generiert werden. Damit ist die bei

Sb und beim S mit 7 % bzw. 5 %iger Wahrscheinlichkeit auftretende Fluoreszenz für die Einleitung des Vernetzungsprozesses beim SU-8 von untergeordneter Bedeutung.

3. 2. 4 Ergebnisse Vernetzungsspannungen

Zur Einschätzung des Vernetzungsgrades wird in dieser Arbeit von den Folgeerscheinungen der Vernetzung, den Vernetzungsspannungen, auf den eigentlichen Grad der Vernetzung geschlossen. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, dass Vernetzungsspannungen ein Maß für die Zunahme kovalenter Bindungen in der Materie sind. Die Bindung ist in allen drei Raumrichtungen gleichgerichtet. Da die Vernetzungsreaktion nach der UV- und der SR-Belichtung einem identischen Mechanismus folgt, bleibt der Grad der Vernetzungsspannungen als ein Maß für die Auswirkungen unterschiedlicher Belichtungsarten und Dosen, mithin für die Anzahl neu gebildeter kovalenter Bindungen.

Die gemessenen Vernetzungsspannungen werden überlagert durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Materialien und die daraus resultierenden thermischen Spannungen. Ausgehend von der Annahme eines konstanten Elastizitätsmoduls wird in einfacher Näherung auf die eigentlichen Vernetzungsspannungen rückgeschlossen.

Zur Versuchsdurchführung wurden zwölf 4“ Si-Wafer von 625 µm Dicke jeweils mit 50 µm SU-8 Resist beschichtet. Es folgte eine identische Trocknung bis auf einen Restlösungsmittelgehalt von 2 %. Bei der Belichtung wurden unterschiedliche Dosen, sowohl bei der UV-Belichtung als auch bei der SR beaufschlagt.

Die Vernetzung erfolgte bei Temperaturen von 70 °C wobei Messungen nach jeweils identischen Zeiträumen durchgeführt wurden (Tab. 7). Die aus den bei der Vernetzung aufgebauten Spannungen resultierende Durchbiegung der Wafer wurde optisch vermessen und daraus die Vernetzungsspannungen berechnet.

In Tab.7 sind die relevanten Parameter und die Messergebnisse zusammengefasst.

Probe	Belichtungsart	Dosis in J/cm ³	Vernetzungstemperatur in °C	Vernetzungszeit in min	Gemessene Waferdurchbiegung in µm	Berechnete Spannung in MPa
A	UV	14	70	20	48,25	11,10
B	UV	21	70	20	59,57	13,74
C	UV	7	70	20	27,5	8,54
D	UV	3,5	70	20	13,0	2,99
E	x-ray	100	70	20	71,25	15,93
F	x-ray	40	70	20	61,75	14,84
G	x-ray	20	70	20	45,13	11,24

Tab. 7 Vergleich der für SR und UV-Lithographie benötigten Dosiswerte beim SU-8 für die Schichtdicke von 50 µm. Die Berechnung der Spannungen und der Dosiswerte erfolgte gemäß (11) , (12) sowie (13).

Die aus der Waferdurchbiegung ermittelte Gesamtspannung σ_{Ges} des SU-8 Resistes setzt sich aus der intrinsischen Vernetzungsspannung σ_{Vern} und der thermischen Spannung σ_{Th} zusammen.

$$(11) \quad \sigma_{Vern} = \sigma_{Ges} - \sigma_{Th}$$

Die thermische Spannung σ_{Th} resultiert aus der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Mess- und Vernetzungstemperatur multipliziert mit der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten α von Si und SU-8:

$$(12) \quad \sigma_{Th} = |\alpha_{Si} - \alpha_{SU-8}| \cdot \Delta T \cdot \frac{E}{1 - \nu}$$

Hier muss betont werden, dass $E_{\text{SU-8}}$ und $\alpha_{\text{SU-8}}$ unabhängig vom tatsächlichen Vernetzungsgrad als konstante Werte eingesetzt werden. Die Abweichung von den tatsächlichen Werten wirkt sich jedoch nicht nachteilig aus, da die Werte nur für den direkten Vergleich zwischen UV- und SR-Belichtung herangezogen werden.

Die Berechnung der Gesamtspannungswerte erfolgte gemäß einer Näherungsgleichung, die nur bei geringer Schichtdicke des SU-8 gegenüber dem Wafer und einer geringen Durchbiegung D im Vergleich zum Radius des Wafers R gilt [Roar89]:

$$(13) \quad \sigma_{\text{Ges}} = \frac{D}{3} \cdot \left(\frac{d}{R} \right)^2 \cdot \frac{1}{f} \cdot \frac{E}{1-\nu}$$

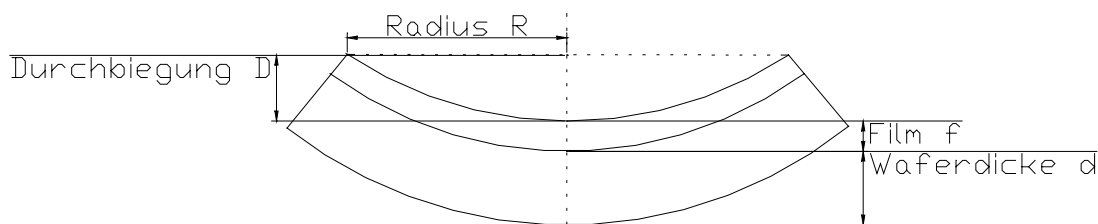


Abb. 44 Skizze zu Gleichung (13) mit σ = Gesamtspannung, D = gemessene Durchbiegung des Wafers; R = Messradius; f = Resistdicke, E_{Si} = Elastizitätsmodul Si; ν = Poisson Zahl des Si, d = Waferdicke

In der unten gezeigten Abb. 45 sind die aus dieser Berechnung resultierenden Vernetzungsspannungen σ_{Vern} als Funktion der Belichtungsdosis graphisch dargestellt. Aus diesem einfachen Experiment ist deutlich eine erstaunlich gute Übereinstimmung der Vernetzungsspannung als Funktion der Belichtungsdosis bei UV- und SR Belichtung festzustellen.

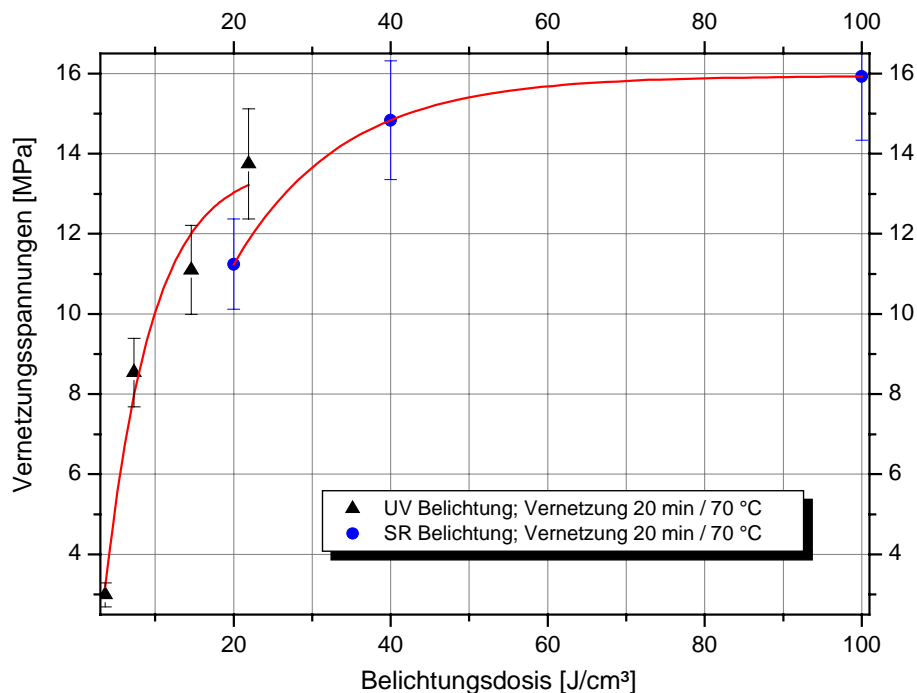


Abb. 45 Vernetzungsspannungen des SU-8 bei unterschiedlichen Dosiswerten. Der Fehler bei den Vernetzungsspannungen beträgt 10 %.

Damit rufen die etwa 1000 mal energiereicheren Photonen der SR Strahlung letztendlich ein vergleichbares Ergebnis hervor wie die Photonen der UV-Belichtung. Dabei ist hervorzuheben, dass die Anzahl der Photonen verglichen mit der UV-Belichtung um einen Faktor von ca. 1000 reduziert ist.

Diskussion und Schlussfolgerung

Die Wirkung des SU-8 als Resistmaterial besteht bei UV-Lithographie darin, dass durch Photoabsorption in PAK-Molekülen Protonen freigesetzt werden.

Die Gegenüberstellung von UV-Belichtung und SR-Belichtung des SU-8 ergibt, dass die etwa 1000 mal energiereicheren Photonen der SR-Strahlung bei ähnlicher Dosis zu vergleichbarer Vernetzung führen wie die Photonen der UV-Belichtung. Da die SR Photonen nicht in gleicher Weise zum Zerfall der PAK und damit zur Freisetzung katalytischer Protonen führen, wie dies bei der UV-Belichtung der Fall ist, kommt aufgrund der grossen Energie der SR-Photonen die Freisetzung von Kaskaden von Sekundärelektronen und damit der durch Stossionisation hervorgerufene Zerfall der PAK als Ursache der Vernetzungsreaktion in Frage.

Im folgenden sind in der Reihenfolge ihrer Bedeutung die zur Vernetzungsreaktion, bzw. zur Freisetzung von katalytischen Protonen möglichen Reaktionen aufgeführt :

- Die Freisetzung von katalytisch wirksamen Protonen durch den überwiegend durch Stoßionisation hervorgerufenen Zerfall der PAK.
- Die durch Photoionisation oder das Wirken von Sekundärelektronen ausgelöste Abspaltung von Protonen des Epoxydharzes.
- Die direkte Spaltung der Epoxybindung durch Photoionisation oder Stoßionisation.

Nach der Anregung des Resists durch Synchrotronstrahlung ist ein weiterer Ablauf der Vernetzungsreaktion über eine kationische Polymerisation, wie sie auch bei/nach einer UV-Belichtung abläuft wahrscheinlich. Ein Argument für den Verlauf über eine kationische Polymerisation liefert die Tatsache, dass sich die Vernetzungsreaktion nach Beendigung der Belichtung fortsetzt. Dieses Fortlaufen der Vernetzungsreaktion wird durch die Zufuhr thermischer Energie beschleunigt. Ein vergleichbarer Effekt, bei dem die Polymerisationsreaktion nach Beendigung der Belichtung weiterläuft, ist von Decker et al. 1990 [Deck90] beschrieben worden.

Der Mechanismus, der zum Zerfall der PAK und zur Freisetzung von katalytischen Protonen führt, ist folglich bei der SR-Belichtung ein anderer als bei der UV-Belichtung, aber die chemische Verstärkung ist in beiden Fällen gleichermaßen wirksam. Aufgrund der Elektronenkaskaden durch ein Lichtquant wird bei der SR-Belichtung eine wesentlich höhere Empfindlichkeit des SU-8 im Vergleich mit dem PMMA bewirkt.

3. 3 SU-8 Lithographieprozess

Der in Abb. 46 dargestellte Lithographieprozess vermittelt eine Übersicht der in der Röntgentiefenlithographie erforderlichen Prozessschritte. Die Röntgentiefenlithographie beinhaltet die SR Belichtung von Resistschichten im Bereich einiger 10 μm bis zu Schichtdicken von mehr als 1000 μm , wobei die Photonenenergien 2 bis etwa 10 keV betragen. Prozesse der Röntgentiefenlithographie, die den Bereich der SR-Belichtung geringer Schichtdicken bei Photonenenergien zwischen 0,1 keV und 2 keV zum Inhalt haben, werden, sofern sie für die Maskenherstellung von Belang sind, in Kapitel 5 beschrieben.

SU-8 Lithographieprozess

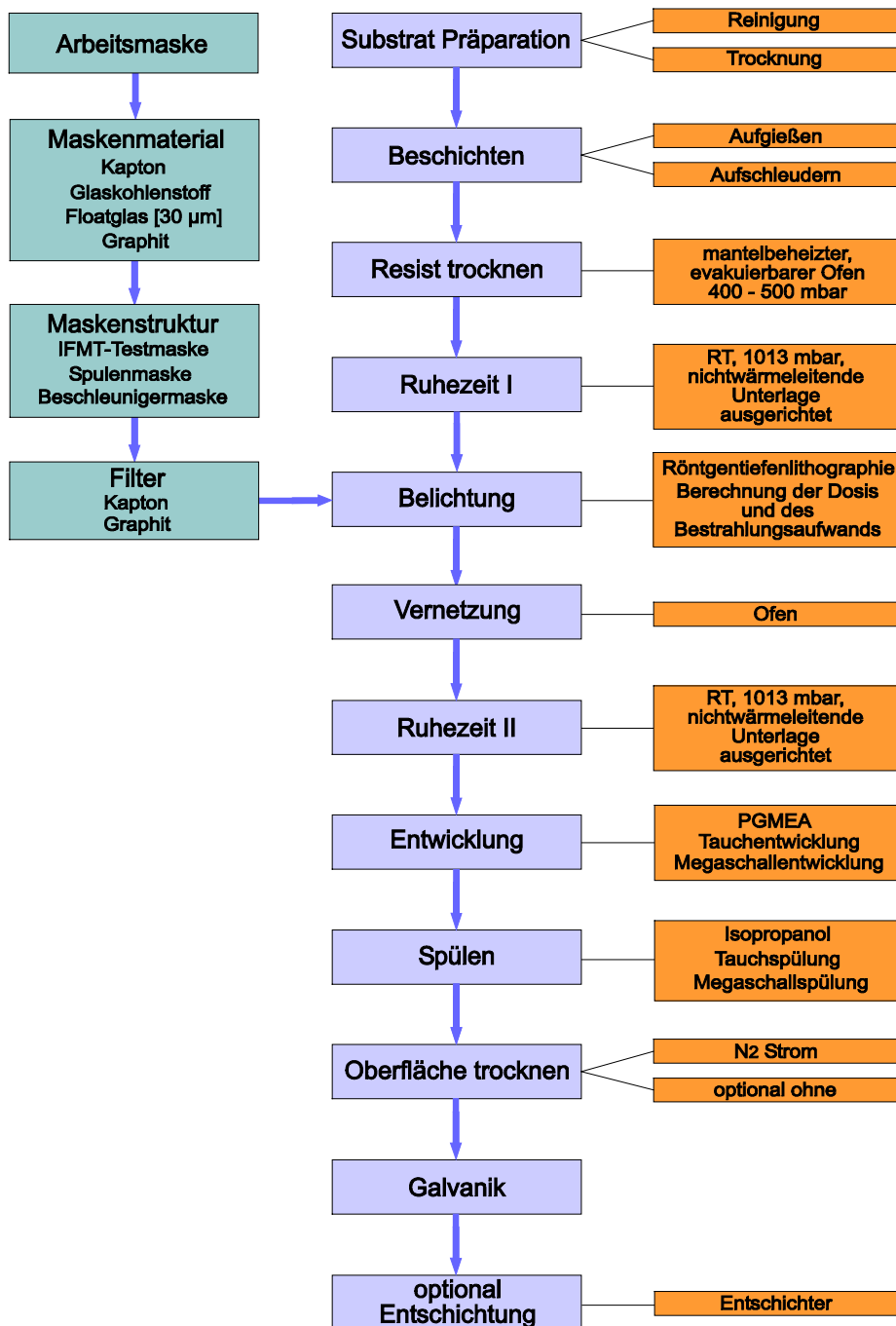


Abb. 46 Prinzipielle Darstellung der Röntgentiefenlitographie mit SU-8

Die wichtigsten Schritte des in Abb. 46 dargestellten Prozessschemas werden im folgenden näher erläutert, wobei Prozessschritte, wie die Substratpräparation oder das Trocknen der Struktur Oberfläche, nach den in der Lithographie üblichen Verfahrensweisen durchgeführt werden und damit keine weitere Beschreibung erfordern. Ebenso verhält es sich mit den Ruhephasen I und II, die zum Auskühlen des Resists nach der Trocknung bzw. zum Ausgleich diffusionsbedingter Konzentrationsunterschiede des Restlösungsmittelgehalts RLG, sowie zum Abbau vernetzungsbedingter Spannungen durch Kriechen, in den Prozess eingefügt wurden.

3.3.1 Beschichtung

Das einmalige Aufschleudern des Resists eignet sich nur für Schichtdicken bis 200 μm , weil bei größeren Schichtdicken die Zentrifugalkraft nicht mehr ausreicht, um den Resist auf dem Substrat zu verteilen. Auch spielt das Problem des Randwulstes, der bei diesem Prozess nicht zu vermeiden ist, eine Rolle, da er zu einer inhomogenen Oberfläche und Schichtdicke führt. Aus diesen Gründen erfolgt die Herstellung größerer Schichtdicken in einem Aufgießverfahren. Ein Aufgießring, der durch eine spezielle Halterung an das Substrat angedrückt wird, dichtet die Resistfläche nach außen hin ab. Diese Vorrichtung ist erforderlich, weil SU-8 100 bei Temperaturen von $\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ so dünnflüssig ist, dass die Kapillarkräfte, die eine Verteilung des Resists unter dem Ring bewirken, größer sind als die Kohäsionskräfte im Resist.

Die Anwendung des Aufgießverfahrens zur Herstellung reproduzierbarer Schichten $\geq 200\text{ }\mu\text{m}$ wurde nach folgendem Verfahren durchgeführt:

Das Startgewicht des SU-8 100 ist bekannt, ebenso sein Feststoffanteil von 73 %. (vergl. Kapitel 3.2). Der Ring wurde fixiert und an das Substrat angedrückt. Unter Berücksichtigung eines durchschnittlichen Lösungsmittelverlustes von 22 - 23 % wurde das Aufgießgewicht so eingestellt dass $\cong 4 - 5\%$ (vergl. Kapitel 4) Lösungsmittel im Resist verblieben.

Der entscheidende Vorteil des Aufgießens gegenüber dem Aufschleudern ergibt sich neben der Vermeidung einer Randwulst dadurch, dass sich Schichtdicken bis in den mm Bereich präzise einstellen lassen. Durch die Abnahme der Viskosität bei der Temperung kommt es zur Homogenisierung der Resistoberfläche. Der Zeitaufwand für die Trocknung extrem dicker Schichten darf bei der Planung des Prozesses jedoch nicht außer acht gelassen werden. Ein Ausweg wäre der Einsatz von Folien des thermoplastischen Materials mit einem definierten RLG von $\cong 4 - 5\%$ statt des Aufgiessens von flüssigem Resist mit 27 % RLG und der anschließenden Trocknung.

3.3.2 Trocknung

Die Trocknung des SU-8 ist die definierte Verringerung der im Resist enthaltenen Lösungsmittelmenge. Das Endprodukt ist ein Thermoplast mit einer Glasübergangstemperatur von etwa $55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Resisttrocknung beziehen sich auf Schichtdicken zwischen 200 und 1200 μm , was jedoch eine Anwendbarkeit der Ergebnisse auf Schichtdicken $< 200\text{ }\mu\text{m}$ nicht ausschließt. Die zur Maskenherstellung erforderlichen Prozesse sind in Kap. 5 gesondert beschrieben.

Entscheidend für den Trocknungsprozess ist das Entfernen der Lösungsmittelmoleküle von der Resistoberfläche bzw. aus dem Volumen über dem Resist, um das Konzentrationsgefälle Resist/Umgebung und damit die Diffusion von Lösungsmittelmolekülen an die Resistoberfläche zu unterstützen.

Zur Durchführung der Untersuchungen wurde ein mantelbeheizter, evakuierbarer Ofen eingesetzt, der den Austausch des den Resist umgebenden Gasvolumens ermöglichte. Der Gewichtsanteil des Lösungsmittels im Resist nimmt als Funktion der Temperzeit ab. Der Gewichtsverlust wurde durch Wägen bestimmt.

Es stellte sich heraus, dass sich die Lösungsmittelabnahme/Zeiteinheit bis auf wenige Ausnahmen durch eine Exponentialfunktion (vgl. Abb. 47, rote Kurve) annähern lässt, was am Beispiel der Trocknungskurve einer 500 μm Schicht gezeigt ist. Eine Ausnahme bildet die Trocknung hoher Schichten (1000 μm) bei 90 bzw. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Näherung durch eine Exponentialfunktion ermöglicht eine Abschätzung des für die Trocknung bis auf einen definierten Restlösungsmittelgehalt benötigten Zeitaufwands.

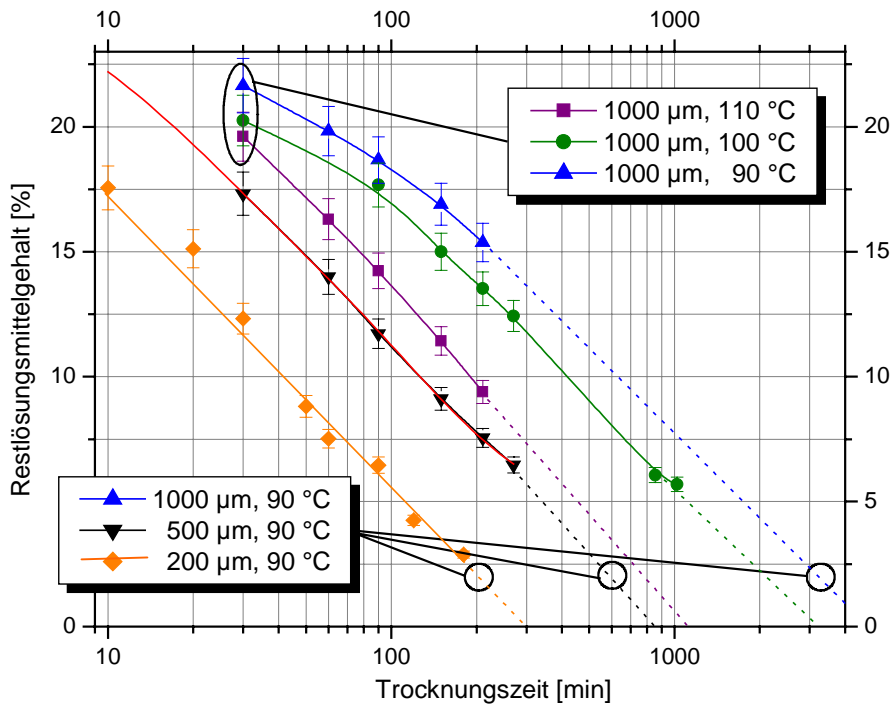


Abb. 47 Restlösungsmittelgehalt des SU-8 als Funktion der Temperzeit, für Schichtdicken von 200 μm , 500 μm und 1000 μm . Die Fehlertoleranz beträgt 5 %.

In den ersten 30 min der Temperung (Abb. 47) werden mehr als 10 % des Lösungsmittelgehaltes abgegeben. Es fällt der im Anfangsbereich steilere Verlauf der Trocknungskurve der 1000 μm Schicht bei 110 °C auf (violett), während die Kurven bei 90 °C (blau) und 100 °C (grün) im Anfangsbereich deutlich abgeflachter verlaufen. Durch die höhere Trocknungstemperatur kann so auch bei Schichtdicken von 1000 μm die Trocknungsgeschwindigkeit derjenigen von 500 μm Schichten angenähert werden, was anhand der Parallelität der Kurvenverläufe abzulesen ist.

Eine weitere Steigerung der Trocknungstemperatur über 120 °C hinaus ist nicht sinnvoll, da bei 130 °C thermische Vernetzung einsetzt [Bogd00].

Versuchsdurchführung

Die Trocknung im evakuierbaren Ofen erfolgte bei einem Druck von 400 - 500 mbar. Der Ofen wurde auf die jeweilige Temperatur vorgeheizt, um die Temperaturverluste beim Einbringen und Entnehmen den Proben möglichst gering zu halten. Im Ofen war ein Konvektionsstrom sowie ein stetiger Gasaustausch gewährleistet, um eine Sättigung der Atmosphäre mit Lösungsmittel zu vermeiden. Der Trocknungsprozess wurde in regelmäßigen Abständen unterbrochen und das beschichtete Substrat auf einer Präzisionswaage ausgewogen.

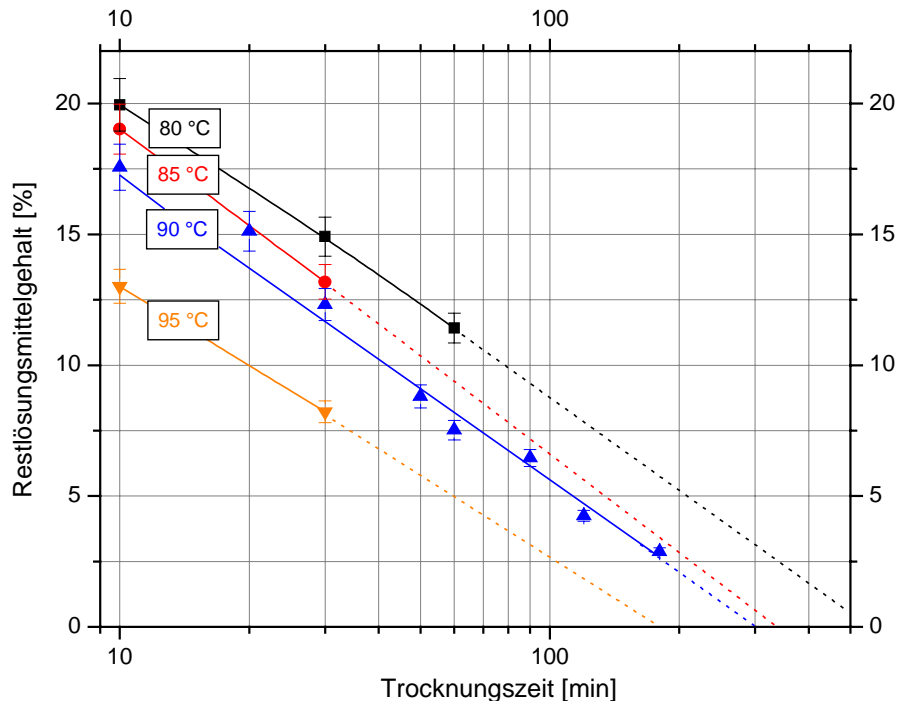


Abb. 48 Restlösungsmittelgehalte während des Trocknungsprozesses, bei einer Schichtdicke von 200 μm . Die Fehlertoleranz beträgt 5 %.

Die in Abb. 48 dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf Schichtdicken von 200 μm bei unterschiedlichen Temperaturen, wobei die signifikante Verlängerung der Trocknungszeit bei einer relativ geringfügigen Verringerung der Trocknungstemperatur auffällt.

Viskositätsmessung

Eine weitere Methode, die zur Überprüfung und Ergänzung bei der Bestimmung des RLG eingesetzt werden kann, ist die Viskositätsmessung nach folgendem Verfahren:

Die Eindringtiefe einer Kugel mit 2 mm Durchmesser und einer definierter Auflagekraft von 0,75 mN wird als Funktion der Zeit ermittelt. Dabei wird die Eindringtiefe bei Resistschichten untersucht, die unterschiedlich langen Temperzeiten ausgesetzt waren. Damit ergibt sich neben der Wägung der Resistschichten eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des RLG, denn die Eindringtiefe bzw. die Geschwindigkeit des Einsinkens der Messkugel ist von der Viskosität des im thermoplastischen Zustand befindlichen Resists und damit von seinem RLG abhängig. Bei hohem RLG von $\geq 7\%$ ist die Methode aufgrund der sehr großen Einsinkgeschwindigkeit recht ungenau, hier könnte allenfalls eine größere Kugel mit kleinerem Gewicht Abhilfe schaffen. Als ergänzende Methode für Messungen im für die Röntgentiefenlithographie relevanten Bereich von 4 – 5 % RLG ist die Präzision der Methode jedoch hinreichend.

Die Viskositätsmessungen wurden mit einem Messtaster der *Fa. Mahr* durchgeführt, bei der die Eindringtiefe [μm] direkt abgelesen werden konnte.

Abb. 49 zeigt die Ergebnisse der Viskositätsmessung bei 1200 μm dicken SU-8 Schichten mit unterschiedlichem Restlösungsmittelgehalt. Deutlich ist die Korrelation von RLG und Eindringtiefe als Funktion der Zeit: mit sinkendem RLG verkleinert sich die Sinkgeschwindigkeit.

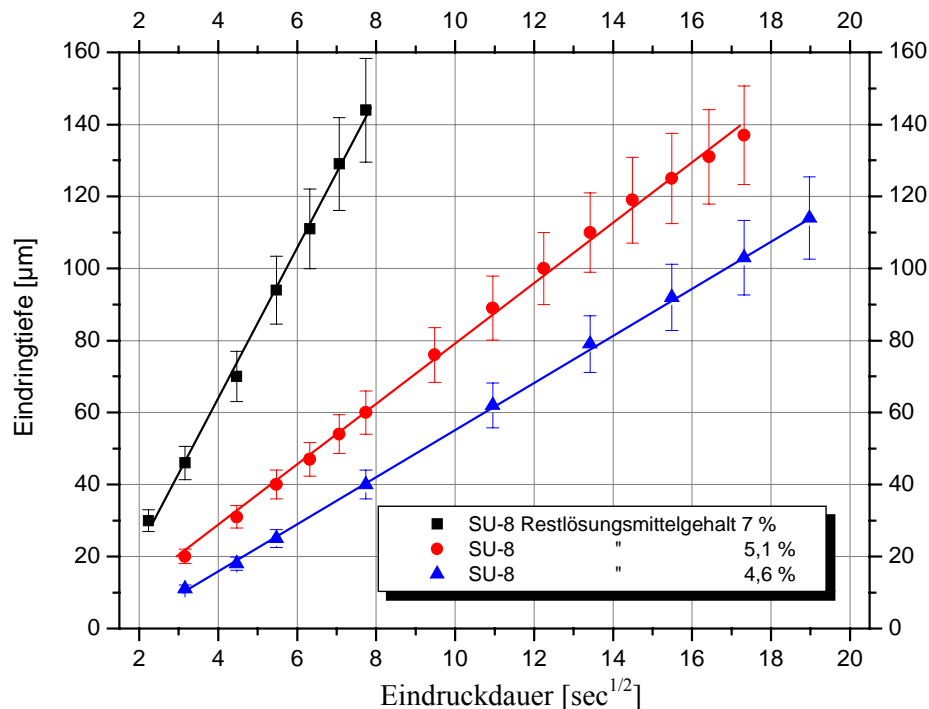


Abb. 49

Eindringtiefe einer Kugel mit 2 mm \varnothing und definierter Auflagekraft 0,75 mN als Funktion der Zeit. Die Schichtdicke des SU-8 ist 1200 μm . Die Trocknung erfolgte bei 90 °C, bis auf RLG von 7 %; 5,1 % und 4,6 %. Der Messfehler beträgt 10%. Die Eindringtiefe z lässt sich als Funktion der Zeit sehr gut durch einen Ausdruck der Form $z = a\sqrt{t} + \text{const}$ annähern.

3.3.3 Belichtung

Die Vorgänge bei der SR-Belichtung des Photoresists SU-8 werden von ihrer strahlenchemischen Seite in Kapitel 3.2 näher untersucht. Die physikalischen Effekte, die für eine Begrenzung der Auflösung verantwortlich sind, werden im Kapitel 4 diskutiert.

Für die technische Durchführung der Belichtung relevant sind das Maskenmaterial, welches bei der Belichtung wie ein Filter wirkt (Kap. 5.2) sowie die eigentlichen Filter, die optional in den Photonenstrahl eingebracht werden, um bestimmte Anteile der Strahlung herauszufiltern. Die Berechnung des Bestrahlungsaufwands erfolgt dann mittels eines Berechnungsprogramms [SYLI93], das neben den oben schon erwähnten Filtern, Art und Zusammensetzung des Resists bei der Ermittlung des Bestrahlungsaufwands berücksichtigt.

3.3.4 Vernetzung

Genau genommen beginnt die Vernetzungsreaktion schon während der Belichtung. Doch um diese zu vervollständigen, ist nach der Belichtung ein weiterer Temperschritt notwendig.

Die Vernetzung des untersuchten Resistmaterials wurde analog der Trocknung in einem mantelbeheizten Ofen bei 70 °C durchgeführt, um eine möglichst gleichmäßige Wärmeausbreitung im Resist zu gewährleisten. Eine ungleichmäßige Wärmeverteilung im Resist kann zu unterschiedlichen Vernetzungsgraden und damit zu Spannungen und Mikrorissen führen.

Temperzeiten von 20 – 30 min sind ausreichend, da diese Zeitspanne für die Diffusion der Protonen sowie zur Bildung einer für die Gewährleistung von Stabilität und Kontrast (Kap. 3) hinreichenden Anzahl von Bindungen genügt.

3.3.5 Entwicklung

Die Entwicklung der belichteten und durch Temperung vernetzten SU-8 Strukturen erfolgte entsprechend der Schichtdicke mit unterschiedlichen Verfahren:

- Schichtdicken $\leq 100 \mu\text{m}$ wurden einer Tauchentwicklung unterzogen
- Bei größeren Schichtdicken wurde zusätzlich eine Kopfübertauchentwicklung mit Megashallunterstützung durchgeführt.

Allen Versuchen gemeinsam ist jedoch, dass als Entwicklermedium PGMEA verwendet wurde. Als alternative Entwicklerlösungen sind Aceton und GG-Entwickler [Crem01], aber auch das SU-8 Lösungsmittel GBL bekannt, deren Entwicklungsverhalten jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit ist.

Die Vernetzungsreaktion des SU-8 bewirkt, dass sich der belichtete Bereich des Resists von einem thermoplastischen in einen duroplastischen Zustand umwandelt.

Abb. 50 und 51 demonstrieren das auch bei komplexen Strukturen gute Entwicklungsverhalten des SU-8.

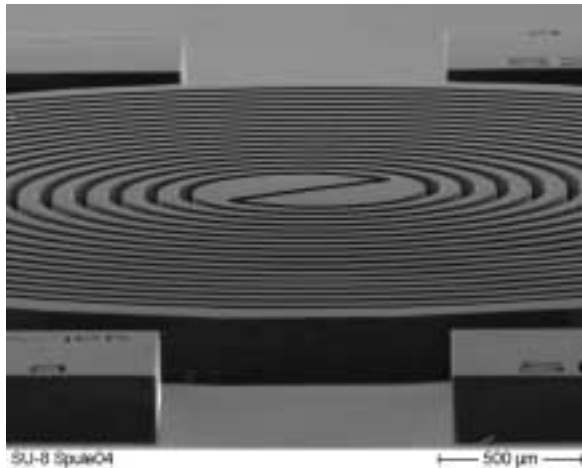


Abb. 50 SU-8 Spule,
Schichtdicke 150 μm

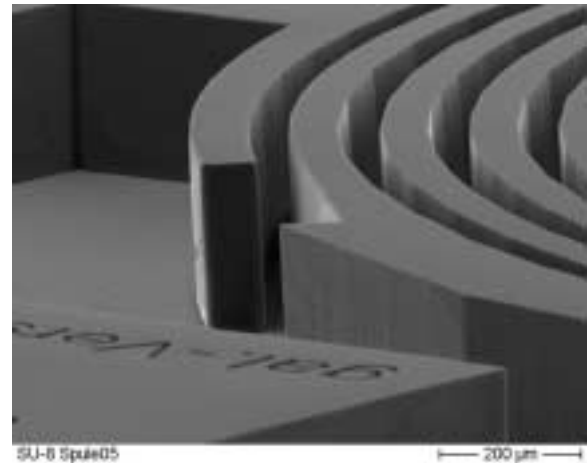


Abb. 51 SU-8 Teilausschnitt,
Schichtdicke 150 μm

Abb. 52 zeigt im Entwickler schwerlösliche, teilvernetzte Bereiche, die infolge der aus dem Substrat rückgestreuten Photo- und Augerelektronen entstehen (s. Kap.4).

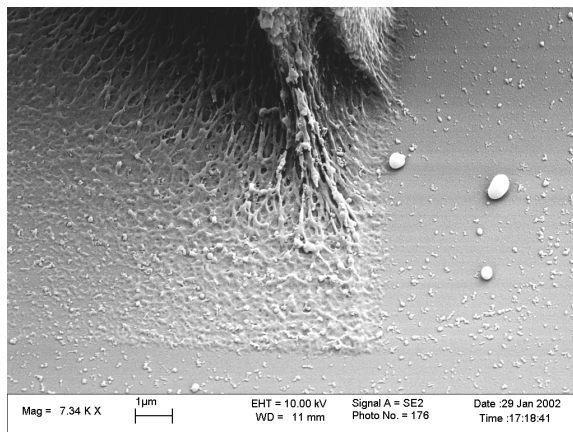


Abb. 52
Aus dem Substrat rückgestreute Photo- und Augerelektronen verursachen teilvernetzte Bereiche am Fuss einer SU-8 Struktur.

Teilvernetzte Einheiten bilden bei der Entwicklung sichtbare Schlieren, so dass diese nur schwer im Entwickler gelöst werden können. Längere Entwicklungszeiten unter mechanischer Agitation und/oder Megaschalleinwirkung führen jedoch zu einer Entfernung dieser teilvernetzten Bereiche aus den entwickelten Resiststrukturen.

Die Megaschallunterstützung erfolgte erst am Ende des Entwicklungsprozesses, nachdem die Strukturen durch konventionelle Entwicklung mit Magnetühreragitation weitgehend frei waren. Die Einwirkung des Megaschalls führte dann zur Entfernung der den Seitenwänden der Strukturen und auf dem Substrat anhaftenden teilvernetzten Bereiche, was auf eine Unterstützung der Diffusion durch Konvektion zurückzuführen ist.

Ein nennenswerter Dunkelabtrag war auch bei extrem langen Entwicklungszeiten (48 h) wie im Falle einer 500 μm Struktur nicht festzustellen. Die Entwicklungsversuche ergaben, dass ein kurzzeitiger Megaschalleinsatz am Ende der Entwicklungszeit die Ergebnisse deutlich verbessert, wobei der Megaschalleinsatz 10 bis 15 min nicht überschreiten sollte, da dies unabhängig von der vorausgegangenen Entwicklungszeit zu keiner Verbesserung der Ergebnisse führt.

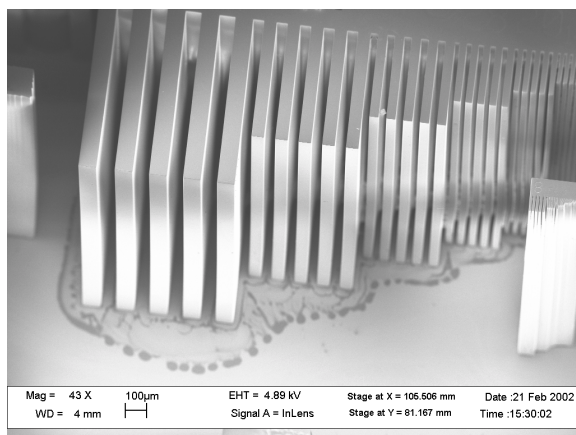


Abb. 53 SU-8 Kammstruktur
Schichtdicke 1400 μm

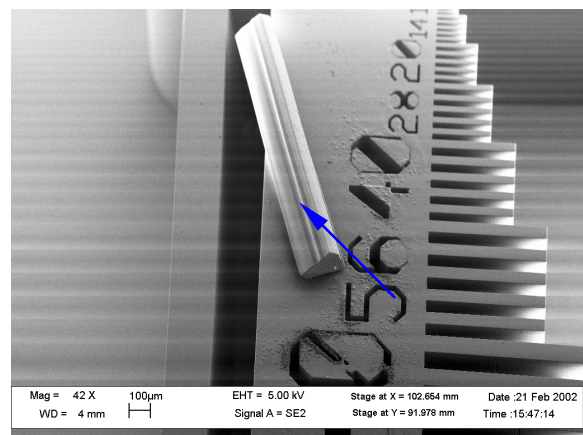


Abb. 54 SU-8 Kammstruktur + Stufenstruktur
(liegend) Schichtdicke 1400 μm

Wie Abb. 53 und 54 zeigen, lassen sich auch Strukturen extremer Schichtdicke durchentwickeln. Die Stufenstruktur auf Abb. 54 (Mitte liegend, Pfeil) verdeutlicht die Detailtreue auch bei extremen Strukturhöhen.

Spülung

Die Spülung erfolgt mit Isopropanol für eine Dauer von jeweils einigen Minuten bis hin zu 20 – 30 Minuten. Anschliessend wird eine Spülung mit aqua dest. durchgeführt, die der Vorbereitung von Galvanikprozessen dient.

3.3.7 Entschichtung

Die Entschichtung mit SU-8 beschichteter Substrate stellt bis heute ein Problem dar, was in der Tatsache begründet liegt, dass es sich bei vernetztem SU-8 um einen Duroplasten handelt, der chemisch nicht selektiv gelöst werden kann. Wie Belichtungsversuche mit Synchrotronstrahlung ergaben, liegt bei diesem Epoxydharz das Verhältnis von Kettenbrüchen zu neugebildeten kovalenten Bindungen klar auf Seiten der Bindungsbildung. Es setzt allenfalls eine gewisse Versprödung des Resists ein, die in erster Linie auf die aus der strahlungsbedingten Erhöhung der Vernetzungsdichte und dem daraus resultierenden Anstieg der inneren

Spannungen zurückzuführen ist. Dieser Effekt führt zu einer Zunahme von Mikrorissen und damit zu einer Erhöhung der Porosität des duroplastischen Materials. Hieraus folgt, dass die Entfernung vernetzten Resistmaterials durch Belichtung nicht sinnvoll ist.

Im folgenden werden einige Methoden vorgestellt, das vernetzte Epoxydharz vom Substrat zu entfernen, bzw. Galvanikstrukturen von dessen Rückständen zu befreien.

Entschichtung durch RIE

Von Dentinger 2000 [Dent00a] durchgeführte Untersuchungen zur Entschichtung von SU-8 durch reaktives Ionenätzen (O_2/CF_4), zeigten bei einem Zusatz von 2 % CF_4 Rückstände des aus der PAK stammenden Antimons. Ein Plasmaprozess zur Entschichtung von SU-8 unter CF_4 Zusatz wird auch von Vestergaard et al. 1999 [Vest99] propagiert. Lorenz et al. 1998 [Lore98a] hingegen schlagen einen reinen O_2 Prozess zur Entschichtung von SU-8 vor.

Chemische Entschichtung

Dentinger 2000 [Dent00] beschreibt die erfolgreiche Durchführung der Entschichtung mit einem kommerziell erhältlichen Salzbad aus Natriumnitrat und Kaliumhydroxyd, die allerdings bei 320 °C durchgeführt wurde, das für empfindliche Prozesse, speziell bei der Maskenherstellung nicht akzeptabel ist. Von Lorenz et al. 1998 [Lore98a] wird eine chemische Entschichtung in heißem 1-Methyl-Pyrrolidon vorgeschlagen, was neben dem Einsatz von anorganischen Säuren/Säuregemischen wie H_2SO_4/H_2O_2 und rauchender HNO_3 die für die beteiligten Materialien schonendste Variante darstellt. Dieser Vorschlag wurde aufgegriffen und es wurden chemische Variationen des Lösungsmittelgemisches auf 1-Methyl-Pyrrolidonbasis als Entschichter für SU-8 getestet. In diesem Zusammenhang wurden Untersuchungen zur Entfernung von 3 - 5 µm dicken SU-8 Schichten auf Glaskohlenstoff Substraten durchgeführt, wobei es sich hier um UV-vernetzte Resistschichten handelte. Unstrukturierte Schichten liessen sich mit einem chemischen Entschichter auf 1-Methyl-Pyrrolidon Basis (Tab. 8) vollständig entfernen. Untersuchungen an strukturierten und in 2 - 3 µm Au abgeschiedenen Schichten zeigten die gute Entfernbarkeit des SU-8 bei geringen Schichtdicken (Abb. 55).

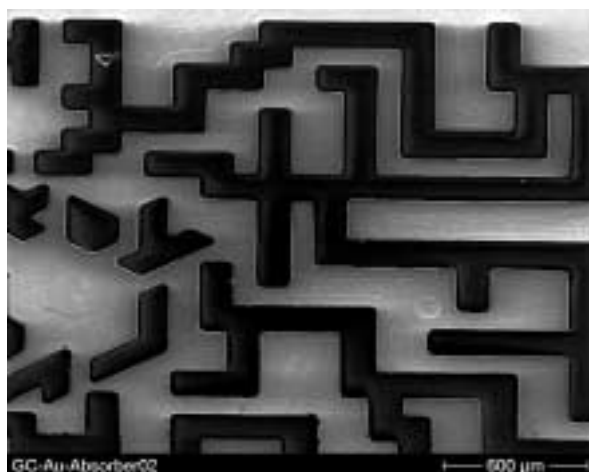


Abb. 55
Entschichtete Goldabsorberstrukturen;
Schichtdicke: 2-3 µm
Vollständige Entfernung des Resistmaterials

Die Fortsetzung der Untersuchungen erfolgte bei geänderter Zusammensetzung des Entschichters (Tab. 8). Ni Spulenstrukturen von 60 – 65 µm Schichtdicke auf einem 10 mm Ti Substrat waren die Grundlage weiterer Versuche (Abb. 56 und 57). Die Schichtdicke des zu entfernenden SU-8 betrug dabei 80 µm (Tab. 8).

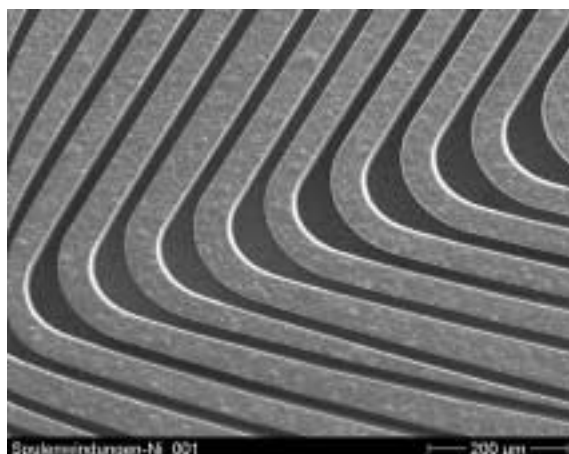


Abb. 56 Ni-Spulenwindungen
Schichtdicke 60 – 65 µm

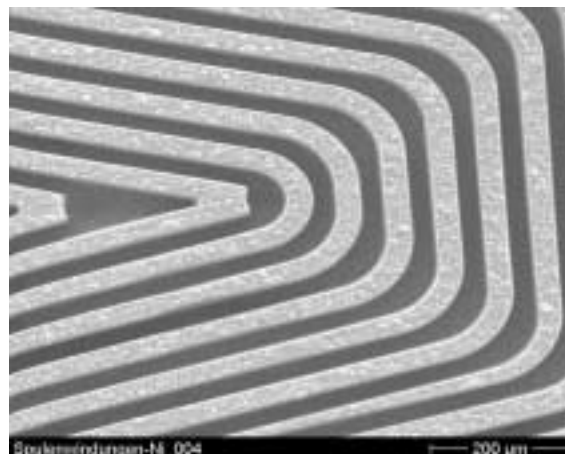


Abb. 57 Ni-Spulenwindungen
Schichtdicke 60 – 65 µm

Die Spulen konnten über große Bereiche vollständig entschichtet werden (Abb. 56 und 57), was jedoch nicht auf alle auf dem Substrat befindlichen Mikrostrukturen zutraf.

Für weitere Versuche wird nun neben dem stark polaren Aceton noch ein unpolares Molekül mit geringer Oberflächenspannung eingesetzt (Tab. 8). Hexan ist ein bei Raumtemperatur flüssiges, unpolares, relativ kleines Molekül mit geringer Oberflächenspannung. Ziel ist hierbei, den oben geschilderten Prozess zu verstärken, um kleinere Einheiten bzw. Bruchstücke zu erzielen und eine vollständige Entschichtung zu erreichen.

Nr.	1-Methyl- Pyrrolidon Vol. %	Aceton Vol. %	Tensid Vol. %	Zusätze Vol. %	Schichtdicke SU-8 µm	Temperatur °C
1	95	5	-	-	3-5	50
2	95	5	-	-	3-5	50
3	90	5	5		80	50
4	80	5	5	10 Hexan	50	50

Tab.8 Chemische Variationen des Entschichters

Der Entschichter wurde vorrangig zur Entfernung des Resiststrukturen nach einer galvanischen Abscheidung eingesetzt, da das Lösungsmittelgemisch Galvanikstrukturen aus Au, Ni, u.s.w. nicht angreift. Die angestrebte vollständige Entschichtung konnte jedoch nur bei relativ großflächigen Strukturen > 10 µm und geringen Schichtdicken 3 - 5 µm erzielt werden. Eine Optimierung ist hier insofern möglich, als zu berücksichtigen bleibt, dass die Wirksamkeit des Entschichters vorrangig vom Vernetzungsgrad des Resists abhängig ist. Eine weitere Option stellt der Einsatz von Megasonic bei der Entschichtung dar. Die oft mehrstündige Prozessdauer zur Resistentfernung ist jedoch äußerst hinderlich.

4. Vergleich von PMMA und SU-8 als Resistmaterial für die Röntgentiefenlithographie

PMMA ist ein seit vielen Jahren bekannter Röntgenresist, dessen Strahlenchemie [Schm96a], Entwicklungsverhalten [Ache00, Zang98] und Abbildungsgenauigkeit [Feie96] sowie Absorptionsverhalten [Schm96] in einer Reihe von Arbeiten untersucht wurden. Im Gegensatz dazu liegen nur vergleichsweise wenige Veröffentlichungen vor, die den SU-8 als Röntgenresist behandeln [Crem01, Jian01]. Das folgende Schema veranschaulicht die Unterschiede in Eigenschaften und Prozessierung von SU-8 und PMMA als Röntgenresists.

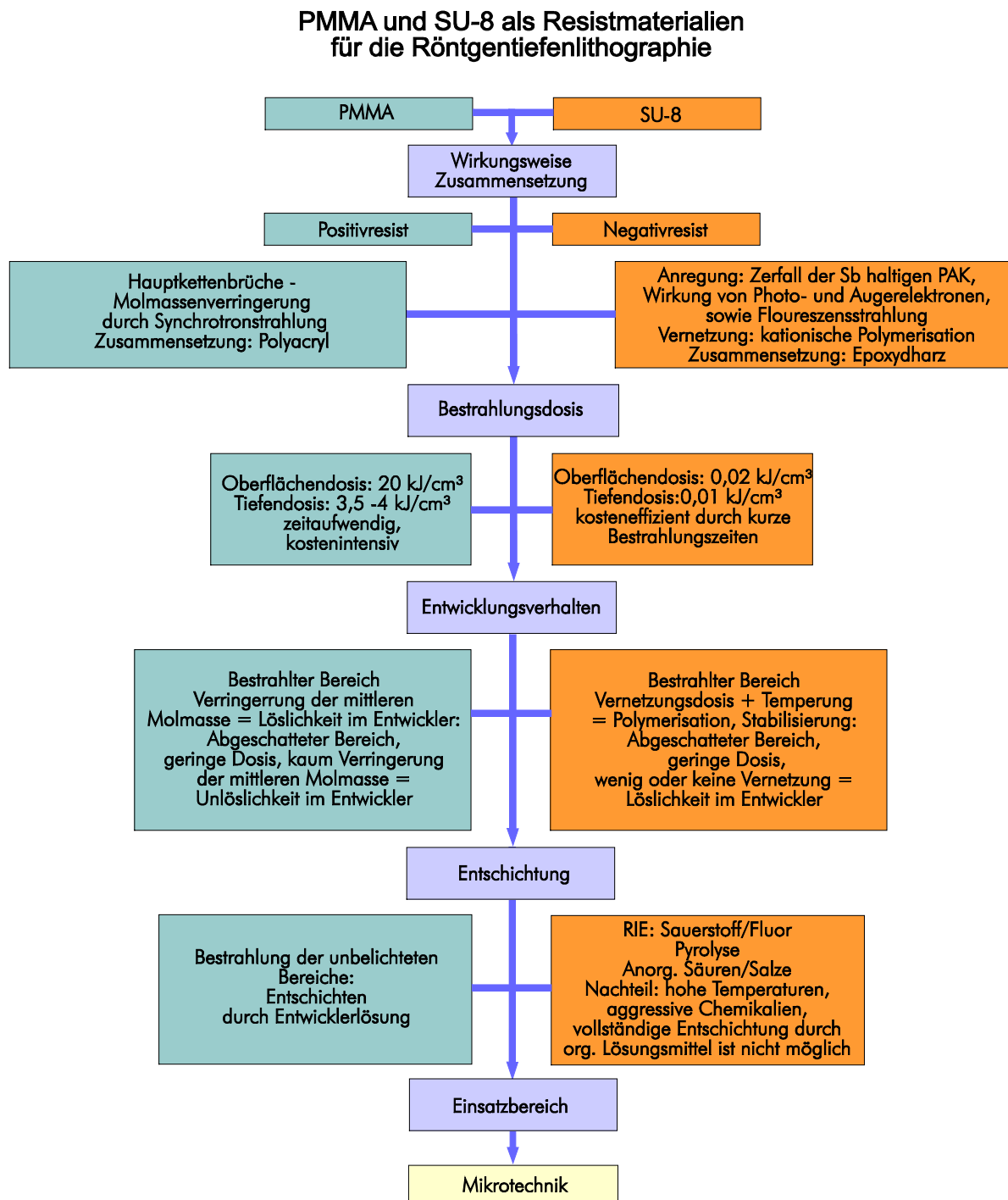


Abb. 58 Gegenüberstellung der Röntgenresists PMMA/SU-8

Genauigkeit der Strukturübertragung (SU-8)

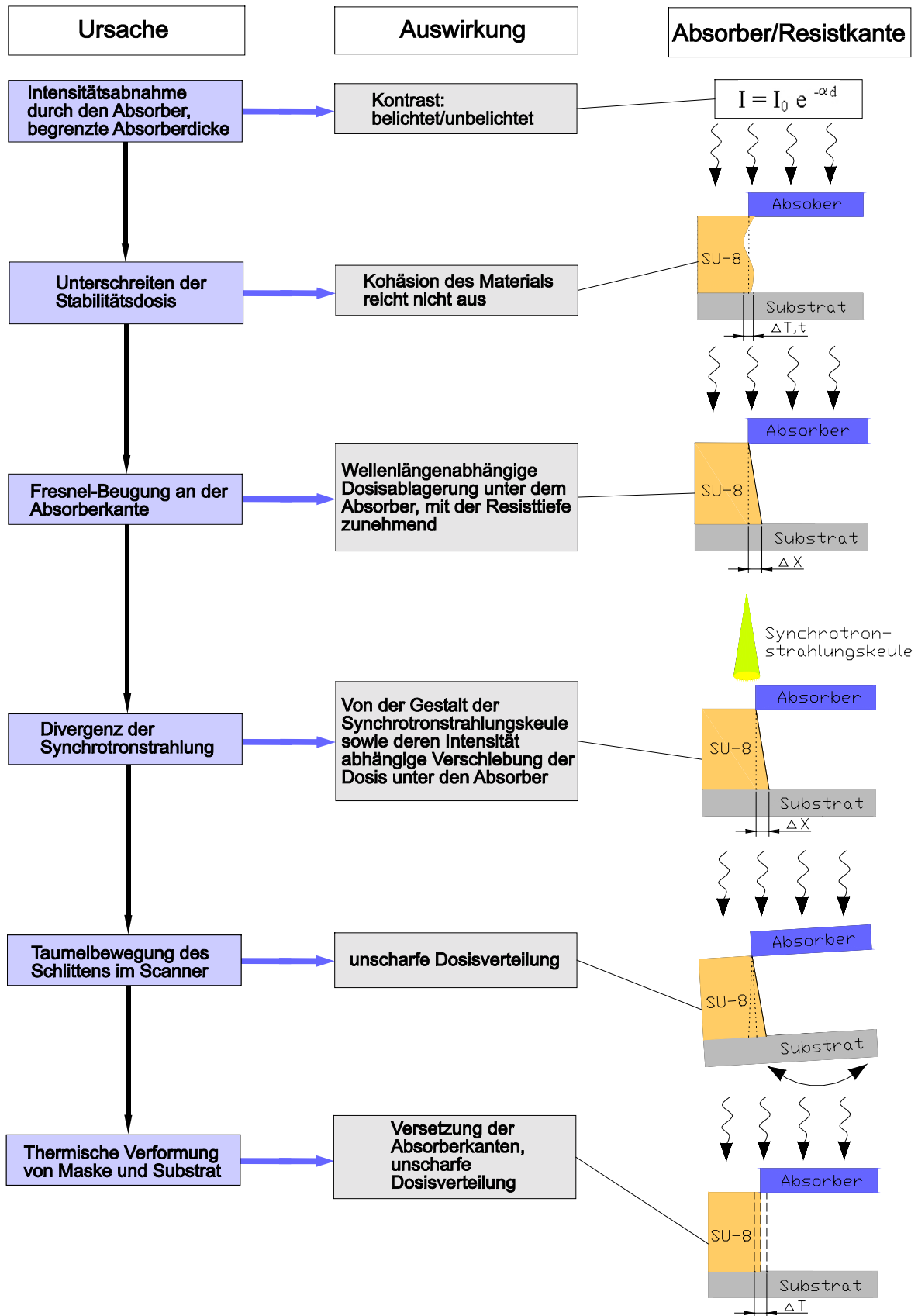


Abb. 59a Minderung der Genauigkeit der Strukturübertragung in der Röntgentiefenlithographie.

Abbildung 59a zeigt eine Zusammenfassung der genauigkeitsmindernden Einflüsse bei der Schattenprojektion einer Maske durch Synchrotronstrahlung in den Negativresist SU-8. Die aufgeführten Effekte wirken abhängig von den Randbedingungen wie Intensität der Strahlung, Energie des für die Bestrahlung verwendeten Spektrums, Temperatur, Zeit sowie Entwicklungsdauer in unterschiedlichen Anteilen auf den Resist.

Intensitätsabnahme durch den Absorber

Aus der durch den mit hoher Kernladungszahl und damit großem Wirkungsquerschnitt ausgestatteten Au-Absorber bedingten Dämpfung der Strahlung resultiert der Kontrast bei der lithographischen Strukturübertragung.

Der Kontrast für Negativresists ist nach Dammel 1993 [Damm93] definiert als:

$$(14) \quad \gamma = \frac{1}{(\log D_{100} - \log D_0)}$$

Dabei beinhaltet D_{100} diejenige Dosis, bei der gerade belichteter Resist unlöslich ist und D_0 diejenige Dosis, bei der belichteter Resist im Entwickler löslich ist.

Der Kontrast entsteht beim SU-8 dadurch, dass im belichteten Bereich ein Polymer bzw. Oligomere gebildet werden, die nicht im Entwickler löslich sind. Ein weiterer Aspekt ist derjenige der Stabilität, der hinreichenden räumlichen Verknüpfung, die eng mit dem Käfigeffekt verbunden ist. Es ist beim Negativresist SU-8 nicht ausreichend, nur die Vergrößerung der Molmasse zu betrachten, die natürlich im Idealfalle zur Bildung eines einzigen Polymermoleküls führt, sondern auch die Tertiärstruktur des Moleküls.

Eine nach der Belichtung stattfindende Vernetzung über einen längeren Zeitraum bei niedrigerer Temperatur führt nicht zwangsläufig zu denselben Resultaten wie eine Vernetzung über einen kürzeren Zeitraum bei entsprechend höherer Temperatur. Denn durch den von der Diffusionsgeschwindigkeit der Protonen bestimmten Vernetzungsschritt kommt es bei längerer Reaktionszeit und niedrigerer Temperatur, bedingt durch die von den Protonen zurückgelegte größere Wegstrecke und das verzögerte Eintreten des Käfigeffekts zu schlechterer Auflösung.

Beugung an der Absorberkante

Die Beugung elektromagnetischer Strahlung an einer Absorberkante führt zur Dosisablagerung im abgeschatteten Bereich und damit zur Vernetzung des Resists. Die Dosisablagerung unter der Absorberkante nimmt mit zunehmender Resisttiefe zu.

Divergenz

Die Genauigkeit der Strukturübertragung auf den SU-8 wird durch die Divergenz der Synchrotronstrahlung in deutlich geringerem Maße beeinflusst als dies durch Beugungserscheinungen der Fall ist. Trotzdem verdient auch diese Quelle der Übertragungsungenauigkeit Beachtung. Abweichungen von der Parallelität der Synchrotronstrahlung im Bereich von einigen Zehntel mrad verursachen bei Resistdicken von bis zu 4 µm messbare Strukturabweichungen, wobei die Eindringtiefe der SR in den abgeschatteten Bereich aus geometrischen Gründen von oben nach unten zunimmt.

Taumbewegung des Scanners

Eine Taumbewegung von Scanner und Schlitten führt durch die Verkipfung des Schlittens gegenüber dem Belichtungsstrahl zur Dosisablagerung unter die Absorberkante, was dort eine Abweichung der Resistkante herbeiführt.

Thermische Verformung

Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Maske, Resist und Substrat bedingen periodische Verformungen und eine unscharfe Dosisverteilung an der Absorberkante. Dadurch leidet die Genauigkeit der Strukturübertragung.

Zur Wechselwirkung mit der Materie (SU-8)

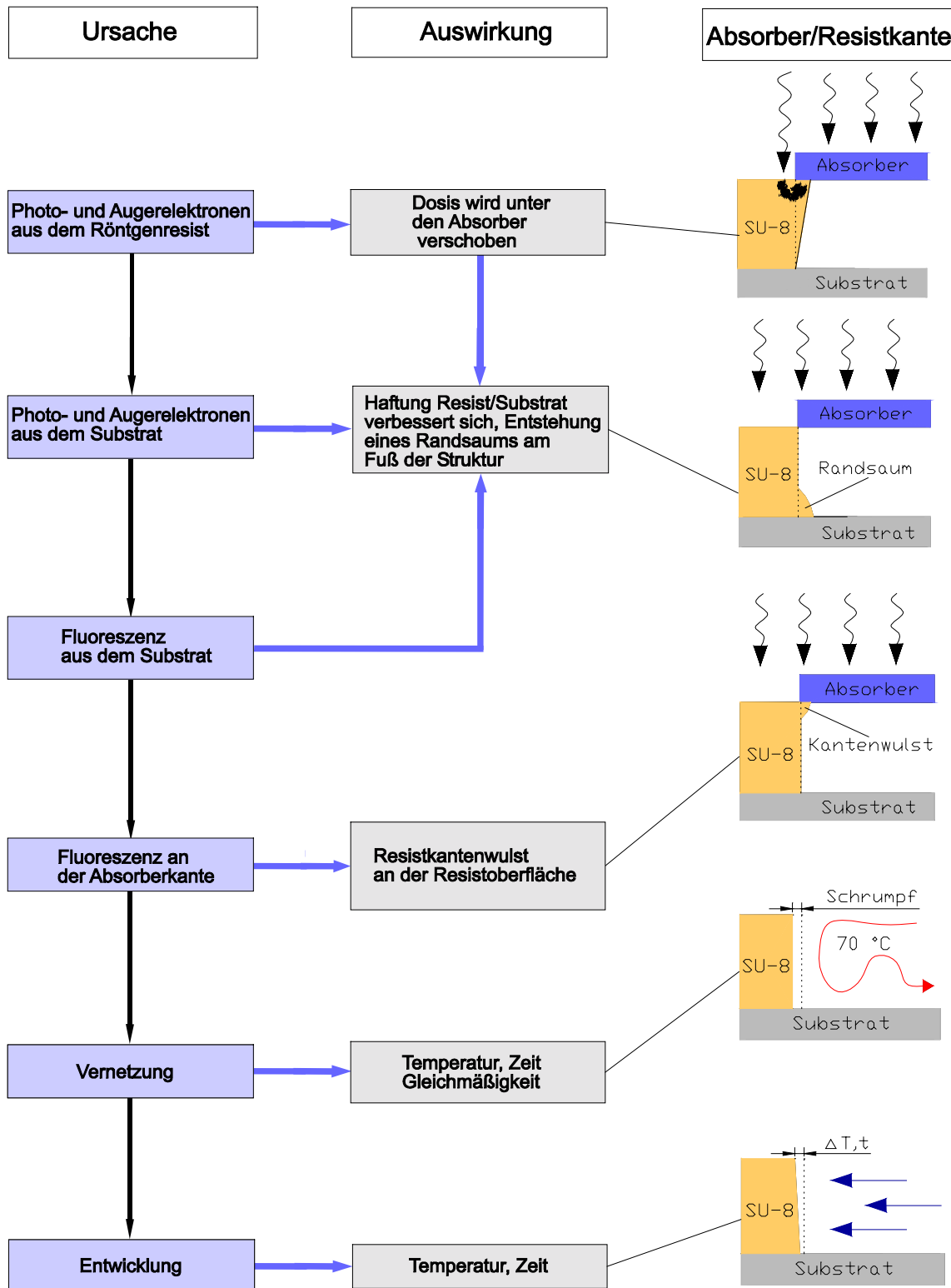


Abb. 59b Wechselwirkung der SR mit der Materie, die die Genauigkeit der Strukturübertragung in der Röntgentiefenlithographie begrenzt.

Die in Abbildung 59b aufgeführten Prozesse, die zur Ungenauigkeit des Strukturübertrags führen, treten in der Regel mit den in Abbildung 59a aufgeführten Effekten auf und sind in ihrer Gesamtheit für die Begrenzung der Genauigkeit des Strukturübertrags verantwortlich.

Photo- und Augerelektronen

Der Energieeintrag in abgeschattete Bereiche des Resists durch Photo- und Augerelektronen ist das wichtigste auflösungsbegrenzende Kriterium in der Röntgentiefenlithographie des SU-8. Die durch SR-Strahlung im Resist entstehenden Photo- und Augerelektronen führen zu einer Dosisverschiebung in den abgeschatteten Bereich des Resists und lösen dort eine Vernetzung aus.

Durch die Wechselwirkung der Synchrotronstrahlung mit dem Substrat werden ebenfalls Elektronen ausgelöst. Ein Substrat mit größerer Kernladungszahl führt zu einer höheren Photo- und Augerelektronenkonzentration als ein Substrat mit einer dem SU-8 vergleichbaren Kernladungszahl wie Graphit oder Glaskohlenstoff. Im letztgenannten Fall kommt es zu keiner größeren Auslösung von Photo- und Augerelektronen als im Resist und damit zu keiner Veränderung der Haftungseigenschaften des Resists auf dem Substrat.

Anders ist die Wirkung von Substraten mit höherer Kernladungszahl wie Cu oder Ti, die durch stärkere Vernetzung in einem gewissem Rahmen auch zu einer Verbesserung der Haftung des SU-8 auf dem Substrat führt. Eine übermäßig starke lokale Vernetzung kann jedoch auch zu Inhomogenitäten, damit zu Spannungen im Resist und zu einer Verschlechterung der Haftung führen.

Durch die Wirkung von Photo- und Augerelektronen aus dem Absorber kann es zu einer lokalen Vernetzung unter der Absorberkante im oberen Randbereich des Resists kommen, was sich in der Ausbildung einer Kantenwulst manifestiert (Abb.59b).

Fluoreszenz

Die Fluoreszenzstrahlung hat beim SU-8 grundsätzlich andere Auswirkungen als beim PMMA. Auch hier sind prinzipiell 3 unterschiedliche Varianten zu unterscheiden, die jedoch auch von ihrer Gewichtung her anders einzuschätzen sind als beim PMMA. So trägt die im Resist entstehende Fluoreszenz aufgrund der chemischen Verstärkung des SU-8 zu dessen Funktionalität bei. Ursache ist die L-Schalen Fluoreszenzwahrscheinlichkeit des Sb sowie die K-Schalen Fluoreszenzwahrscheinlichkeit des S.

Es entsteht hier keine Schädigung durch das Auftreten unerwünschter Hauptkettenbrüche wie beim PMMA, obwohl Kettenbrüche auch beim SU-8 auftreten. Aber die Anzahl neugebildeter kovalenter Bindungen übersteigt beim SU-8 bei weitem diejenige der Kettenbrüche.

Die Fluoreszenz aus dem Absorber kann sich bei hoher Dosis in einer Art Hautbildung an der Resistoberfläche äußern. Diese Hautbildung stört bei der Entwicklung und hinterlässt Reste.

Der Anteil der Synchrotronstrahlung mit kurzen Wellenlängen wird durch den Absorber weniger geschwächt. Diese nicht absorbierte Strahlung löst mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit Fluoreszenzereignisse im Substrat aus. Sie strahlt in den Resist zurück, wo sie einerseits zu einer Verbesserung der Haftung des Resists am Substrat führt, andererseits im unbelichteten Bereich für eine erschwerte Entwicklung verantwortlich ist.

Entwicklung

PMMA

Temperatur und Dauer der Entwicklung sind mitverantwortlich für die Gestalt der Resistflanken bzw. Oberflächen. Da es bezüglich der abgelagerten Strahlendosis im Resist einen Gradienten von unten nach oben gibt, ist die obere Resistkante beim PMMA anfälliger für eine übermäßige Entwicklung als die untere.

Der standardmäßig zur Entwicklung der belichteten PMMA-Strukturen eingesetzte GG-Entwickler ist wie folgt zusammengesetzt: 60 Vol % 2(2-Butoxyethoxy)ethanol, 20 Vol % Tetrahydro-1, 4-Oxazin, 15 Vol % Aqua Dest. und 5 Vol % 2-Aminoethanol-1 [Ghic82].

Der Abtragsvorgang bei der Entwicklung der bestrahlten Bereiche des PMMA ist formal durch zwei unterschiedliche Transportprozesse beschreibbar [Zang98]:

- Die Diffusion von Lösungsmittelmolekülen in das Polymer führt zur Ausbildung einer Gelschicht. An der Phasengrenze zum Entwickler findet der eigentliche Abtragsvorgang statt, bei dem die solvatisierten Polymermoleküle in Lösung gehen.
- Die Diffusion der gelösten Polymermoleküle findet in Richtung niedrigerer Polymerkonzentration, in das umgebende Lösungsmittelgemisch hinein, statt.

SU-8

Als Standardentwickler für den SU-8 wird das Lösungsmittel 1-Methoxy-2-propyl-acetat (PGMEA) eingesetzt, wobei selbst Entwicklungszeiten von mehreren Tagen nur zu einem Aufquellen des SU-8, nicht jedoch zu einem Anlösen von Oberfläche und Resistflanken der vernetzten Bereiche führen (Kapitel 3). Folglich ist der Einfluss der Entwicklung auf die Strukturgenauigkeit eher als gering einzuschätzen.

Entschichtung

PMMA

Die Entschichtung des PMMA ist durch Synchrotronbestrahlung der bis dahin unbestrahlten Bereiche und einen erneuten Entwicklungsschritt relativ problemlos durchzuführen. Der Nachteil ist im Aufwand einer erneuten Synchrotronbestrahlung begründet, die einige Stunden umfassen kann. Die erneute Strahlenbelastung des Materials ist dabei unkritisch, wenn es sich um Galvanikstrukturen auf einem Metallsubstrat handelt.

SU-8

Die Prozesse chemischer Entschichtung sowie der Entschichtung durch RIE wurden bereits in Kapitel 3. 3 besprochen. Eine dem PMMA Prozess vergleichbare Entschichtung nach erneuter Synchrotronbestrahlung bleibt beim SU-8 erfolglos, da ein sehr hoher Vernetzungsgrad (Duroplast) vorliegt.

5. Charakterisierung von SU-8 Mikrostrukturen

Die Untersuchungen zur Charakterisierung von SU-8 Mikrostrukturen wurden an Stufenstrukturen durchgeführt, da diese einerseits eine feine Abstufung aufweisen, wodurch sich die Auflösung gut beurteilen lässt. Andererseits lassen sich diese Strukturen von ihrer Oberkante bis hinunter zum Substrat verfolgen. Auf diese Weise können Strukturabweichungen, wie etwa eine Verrundung der Stufen, festgestellt werden. Die Untersuchung der Strukturen erfolgte sowohl am Laserscanmikroskop (LSM), als auch am Rasterelektronenmikroskop (REM).

Ziel der Untersuchungen ist es, Prozessfenster zu finden, um präzise und stabile Mikrostrukturen zu erzeugen. Im Ergebnis zeigt sich, dass hierfür nur ein schmales Prozessfenster nutzbar ist, wobei die Abhängigkeit von der eingestrahlten Dosis und dem Restlösungsmittelgehalt RLG untersucht wird.

5.1 Auswirkungen des Restlösungsmittelgehalts

Durch die vor dem Belichtungsschritt durchgeführte Trocknung, bzw. die Verringerung des Restlösungsmittelgehalts, wird der zuvor in Lösung befindliche, intermediär gelartige Resist in einen thermoplastischen Zustand überführt. Die Einstellung dieses thermoplastischen Zustands ist ein für die Vernetzung des Resists nicht unbedeutender Aspekt.

Die bei der Belichtung freigesetzten Protonen sind aufgrund ihrer Beweglichkeit auch bei geringem oder fehlendem Restlösungsmittelgehalt nicht in ihrer katalytischen Aktivität eingeschränkt, was die bei den Untersuchungen zum Restlösungsmittelgehalt beobachtete Vernetzung vollständig getrockneter Resistschichten bestätigt.

Die Beweglichkeit der Epoxy-Novolak basierten Monomereinheiten, bzw. der reaktiven Gruppen, wird bei fallendem Restlösungsmittelgehalt stärker eingeschränkt. Das Verhältnis zwischen Lösungsmittel, Epoxy-Novolak Monomeren und neu gebildeten Polymeren wird sowohl durch die Verringerung des Lösungsmittelanteils als auch durch die Zunahme der Molmasse bei den Polymeren hin zu einer Vergrößerung des unlöslichen Anteils verschoben. Daraus folgt, dass es bei gleicher Dosis um so eher zur Ausfällung von Polymerpartikeln kommt je geringer der RLG ist.

Abb. 60a zeigt das Gemisch des SU-8 vor der Trocknung. Schematisch sind die in γ Butyrolacton gelösten Epoxy-Novolak Monomere dargestellt, wobei die im Resist nur zu 5 % vorhandene PAK vernachlässigt wurde. Entscheidend ist hier die Verringerung des RLG bis zum Erreichen eines thermoplastischen Zustands, der in Abb. 60b gezeigt ist. Im thermoplastischen Zustand erfolgt die Belichtung, die durch die Anwesenheit katalytisch wirksamer Protonen in Abb. 60b (blau) symbolisiert wird.

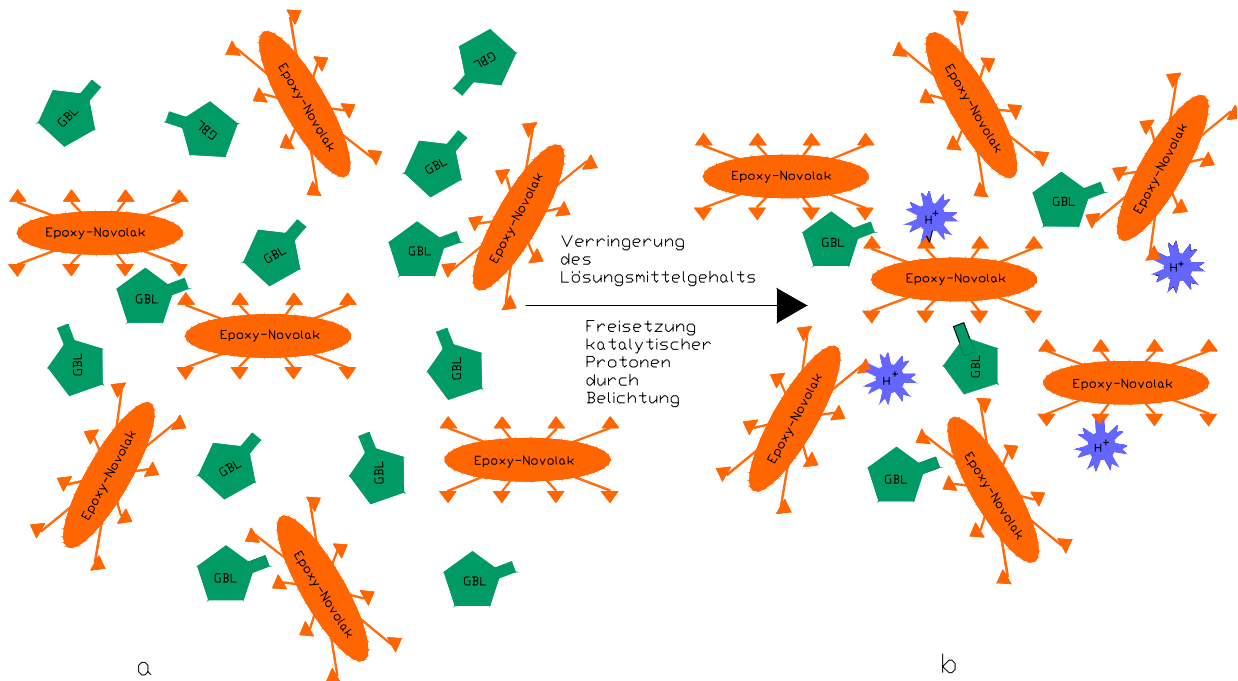


Abb. 60a und b Verringerung des Lösungsmittelgehalts des SU-8 durch Diffusion/Trocknung sowie katalytische Aktivität der durch Belichtung freigesetzten Protonen. (Epoxy-Novolak Monomereinheit orange, Lösungsmittelmolekül γ Butyrolakton grün, katalytische Protonen blau)

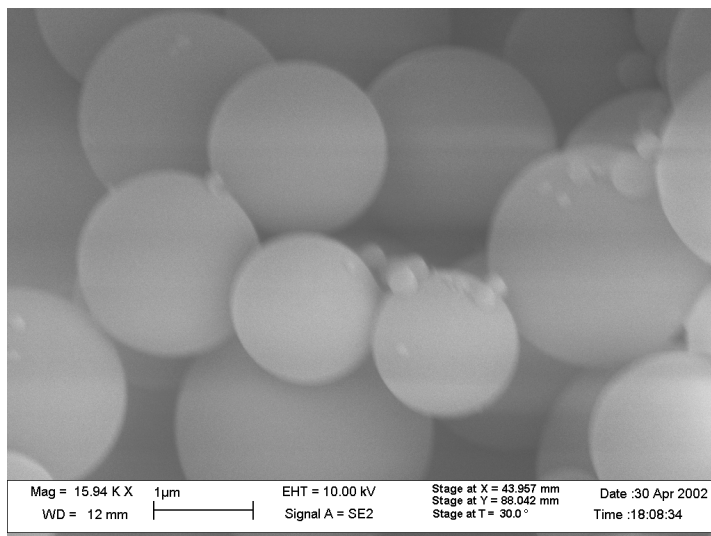


Abb. 61
Sphärische SU-8 Partikel, die im Bereich sehr geringer SR Bestrahlungsdosis im abgeschatteten Teil einer belichteten Probe auftraten

Abb. 61 zeigt sphärische Partikel, die im abgeschatteten Bereich des Resists bei geringer Dosis entstanden sind. Damit ist dokumentiert, dass schon eine geringe Dosis ausreicht, um eine Vernetzungsreaktion auszulösen. Diese Dosis ist aber nicht hinreichend, um eine grossräumige Netzwerkbildung und damit Stabilität im Entwickler zu gewährleisten.

Die von Hibino et al. 2000 [Hibi00] in einem Polyethermedium sowie einem Härter auf Aminbasis untersuchten Epoxydharze zeigen eine vergleichbare Ausfällung sphärischer Epoxydharzpartikel, wie sie in Abb. 61 für den SU-8 gezeigt sind. Entscheidend ist, dass in beiden Fällen durch die Vernetzungsreaktion des Epoxydharzes eine Phasenseparation zwischen einem mit Monomer gesättigtem Lösungsmittel und nicht mehr gelösten Polymereinheiten einsetzt.

Bei hinreichender Dosis wird bei der Vernetzungsreaktion das Eintreten des Käfigeffekts durch den RLG begünstigt, denn durch die Lösungsmittelmoleküle zwischen den Monomeren

haben die Epoxyendgruppen der einzelnen Monomere eine größere Beweglichkeit. Wenn wenige oder keine Lösungsmittelmoleküle zwischen den Epoxy-Novolak Monomeren vorhanden sind, entstehen Bindungen, die aufgrund der geringen Molekülbeweglichkeit große Spannungen aufweisen. Dies führt zu einer Versprödung des Resists und damit zur Bildung von Mikrorissen.

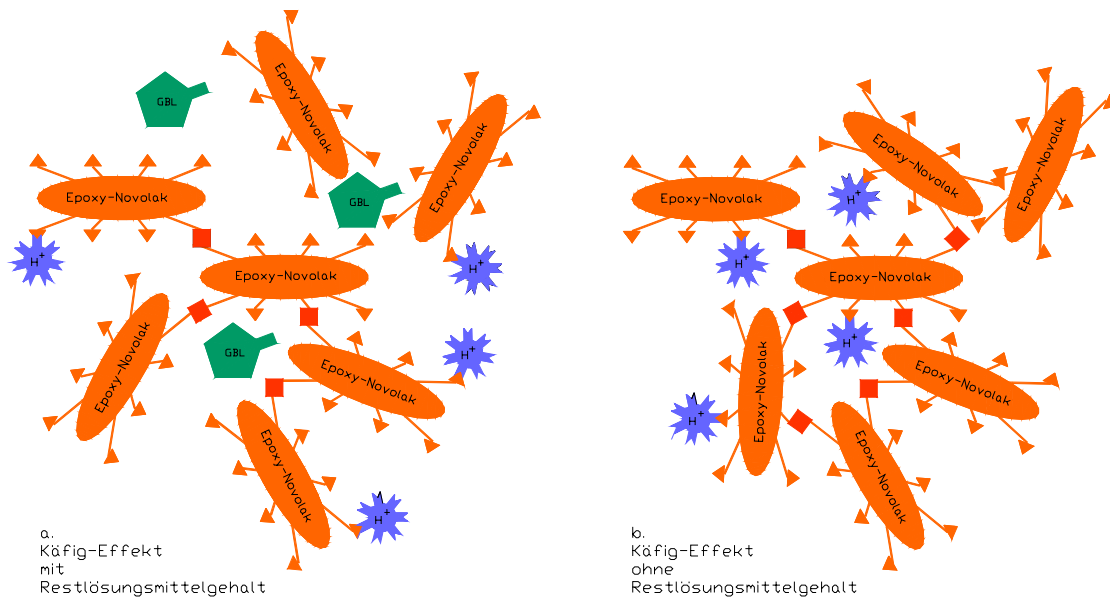


Abb. 62 Vernetzung der Epoxy-Novolak Monomereinheiten, wobei es zum Eintritt des Käfigeffekts kommt:
a. Vernetzungsreaktion mit Restlösungsmittel, b. Vernetzungsreaktion ohne Restlösungsmittel. (Epoxy-Novolak Monomereinheit orange, Lösungsmittelmolekül γ Butyrolakton grün, katalytische Protonen blau)

In Abb. 62a ist die Vernetzungsreaktion bei Vorhandensein eines Restlösungsmittelanteils dargestellt. Abb. 62b zeigt die Vernetzung ohne Lösungsmittelmoleküle, die zu einem Volumenschwund führt, der eine erhöhte Anfälligkeit für Mikrorissbildung nach sich zieht. Ein Restlösungsmittelgehalt hingegen sorgt dafür, dass der Volumenschwund geringer ausfällt und somit auch die Spannungsrisseigung. Andererseits darf die Kohäsion des thermoplastischen Resists nicht durch einen zu großen Lösungsmittelgehalt verloren gehen. Im Endeffekt ist also zu erwarten, dass durch einen zu großen Restlösungsmittelgehalt die mechanische Stabilität der Strukturen leidet. Ein Fehlen des Restlösungsmittelgehalts oder ein zu geringer RLG begünstigt das Auftreten von Spannungen, die sich in Rissen manifestieren.

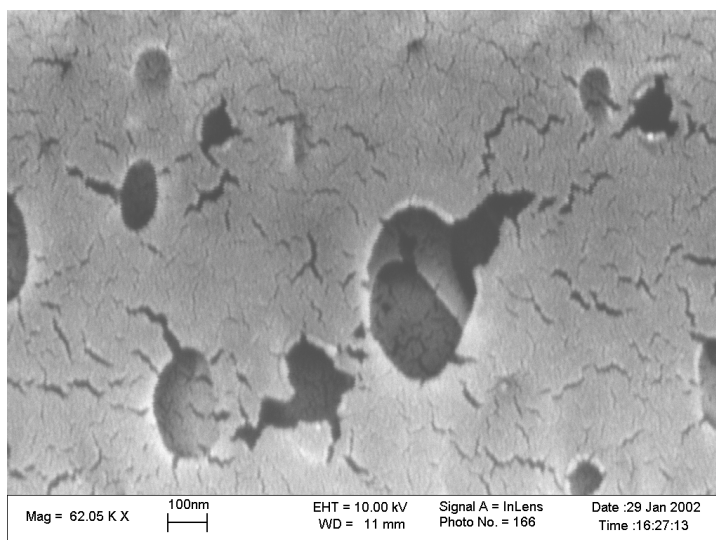


Abb. 63
Spannungsrisse und Hohlräume in vernetztem SU-8

Abb. 63 veranschaulicht die durch Schrumpfung während der Vernetzungsreaktion entstehenden Mikrorisse sowie die Bildung von Hohlräumen.

5.2 Abbildungstreue

Die Untersuchung der Abbildungstreue über die Tiefe der Strukturen gibt Aufschluss über die Auswirkungen von Beugung, Divergenz, Photo- und Augerelektronen sowie Fluoreszenz auf die einzelnen Abschnitte der Strukturen. Da ausschließlich Kupfersubstrate Verwendung fanden, muss die Wirkung von Photo- und Augerelektronen sowie die Fluoreszenzstrahlung aus dem Substrat wegen der hohen Kernladungszahl berücksichtigt werden.

Die Übertragungsgenauigkeit hängt unter anderem von der thermischen Verformung des Maskenmaterials, der Höhe des Absorbers, dem RLG und den Entwicklungsbedingungen ab.

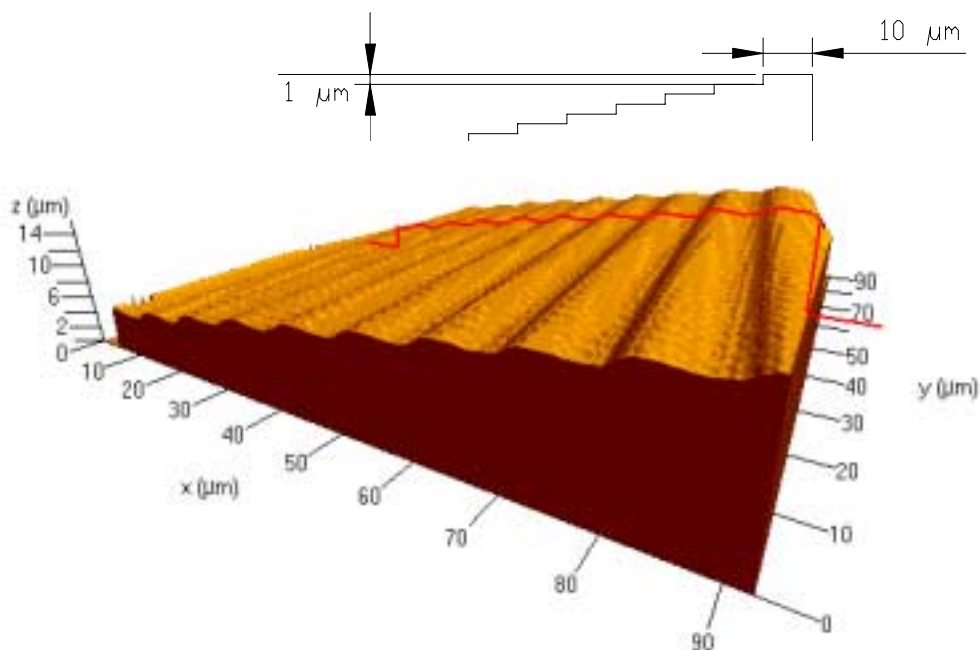


Abb. 64 LSM Aufnahme: Ausschnitt einer Stufenstruktur, Schichtdicke $1400 \mu\text{m}$

Abbildung 64 zeigt einen Ausschnitt aus dem zentralen Bereich einer $1400 \mu\text{m}$ hohen SU-8 Sägezahnstruktur, wobei die rote Linie das tatsächliche Querprofil zeigt, während die schwarze Linie die CAD-Struktur darstellt. Die Ursache der Kantenverrundung ist hauptsächlich durch die Maske begründet. Sie wurde durch UV-Belichtung aus einer Chrommaske gefertigt. Effekte wie Fluoreszenz aus dem Absorber oder rückgestreute Photo- und Augerelektronen aus dem Substrat können vernachlässigt werden. Statt dessen werden in diesem Bereich an der Absorberkante in erster Linie Photo- und Augerelektronen aus dem Resist wirksam.

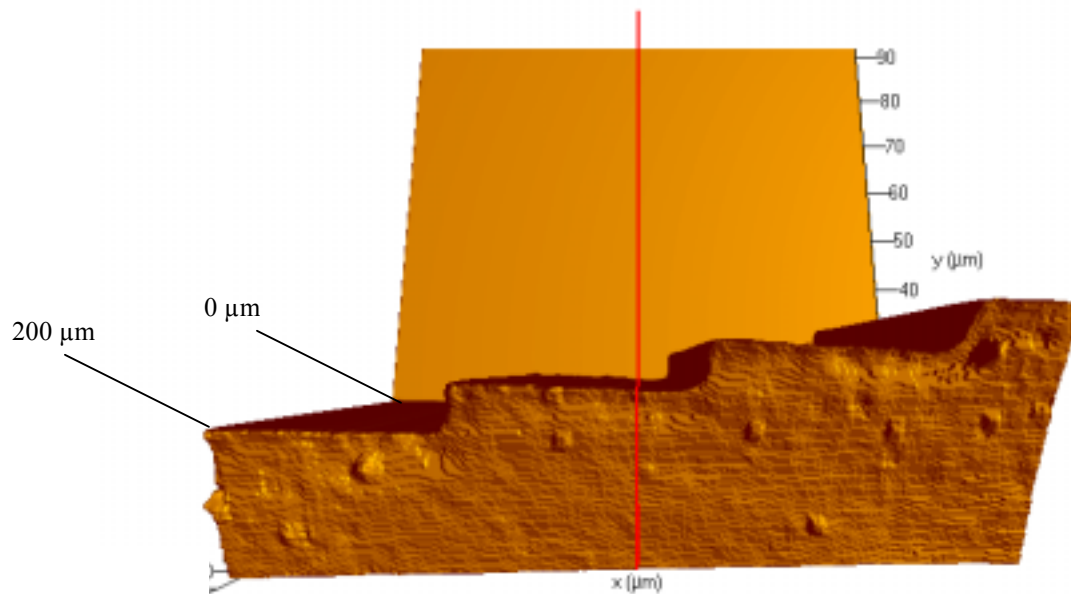


Abb.65 LSM Aufnahme: Ausschnitt einer Stufenstruktur, Schichtdicke 200 µm

In Abbildung 65 ist eine Aufsicht auf Stufenstrukturen bei einer Strukturhöhe von 200 µm gezeigt.

5. 2. 1 Variation der Belichtungs-dosis und des RLG

Aufgrund der bisherigen Betrachtungen ist zu erwarten, dass die Dosisablagerung im Resistmaterial entscheidend für die Auflösung und die Stabilität der Strukturen sein wird. Wie bei PMMA ist deshalb eine Minstdosis für eine ausreichende Vernetzung erforderlich. Da, wie oben gezeigt, die Höhe der Dosis die Strukturtreue beeinflusst, soll hier das Zusammenwirken von RLG und Dosis näher untersucht werden.

Die Betrachtungen zu Beginn des 5. Abschnitts lassen erwarten, dass aufgrund des Reaktionsverlaufs der Restlösungsmittelgehalt RLG auch einen Einfluss auf die Qualität der Struktur hat, was in diesem Abschnitt überprüft wird.

Untersucht wurde die Auswirkung von, im folgenden nur als Dosiswerte bezeichneten, Tiefendosiswerten zwischen 5 J/cm³ bis maximal 50 J/cm³. Die Restlösungsmittelgehalte lagen zwischen 2 % und 7 % Gew. Als Substrate wurden 5“ Kupferscheiben von 2 mm Dicke eingesetzt. Die SU-8 Schichtdicken lagen zwischen 250 und 350 µm. Belichtet wurden auf jeder Probe 4 Segmente mit unterschiedlicher Dosis.

Dosiswerte 5 – 20 J/cm³ bei einem RLG ca. 5 % Gew.

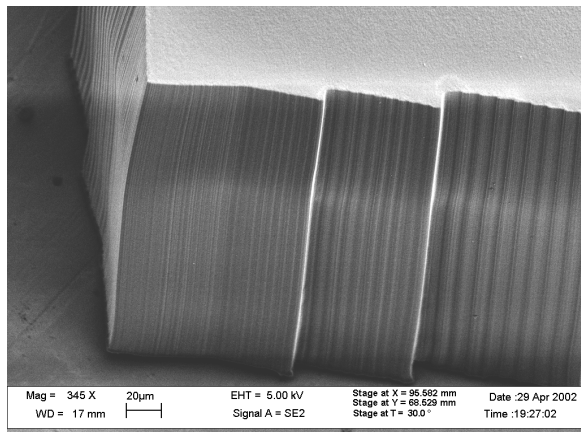


Abb. 66 Dosis 5 J/cm³,
Restlösungsmittelgehalt 5 % Gew.

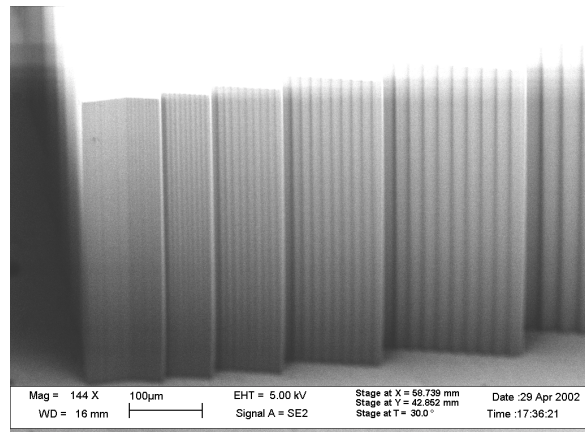


Abb. 67 Dosis 10 J/cm³,
Restlösungsmittelgehalt 5 % Gew.

Eine zu niedrige Dosis führt zu einer unzureichenden Vernetzung und somit zu einer schlechten Formstabilität (Abb. 66). Die Anhebung der Belichtungs-dosis von 5 J/cm³ auf 10 J/cm³ bewirkt eine nahezu ausreichende Vernetzung, das an der Strukturausprägung der Stufen sowie dem fast senkrechten Verlauf, von dem eine Abweichung nur im untersten Bereich der Struktur zu erkennen ist, abzulesen ist (Abb. 67).

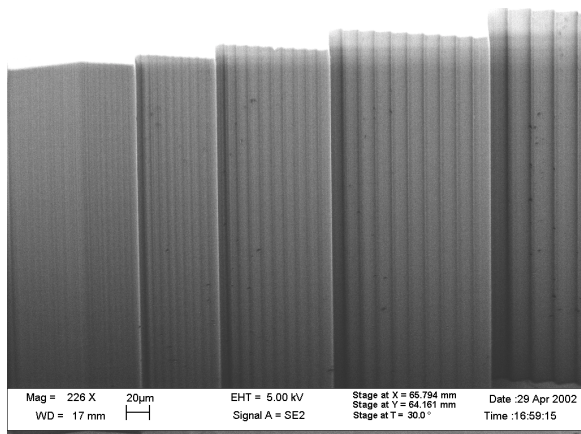


Abb. 68 Dosis 20 J/cm³,
Restlösungsmittelgehalt 5 % Gew.

Die gute Vernetzung bei einer Dosis von 20 J/cm³ zeigt sich in der deutlichen Ausprägung der Strukturen sowie in deren senkrechtem Verlauf (Abb. 68).

Dosiswerte 20 - 30 J/cm³ bei einem RLG ca. 4,5 % Gew.

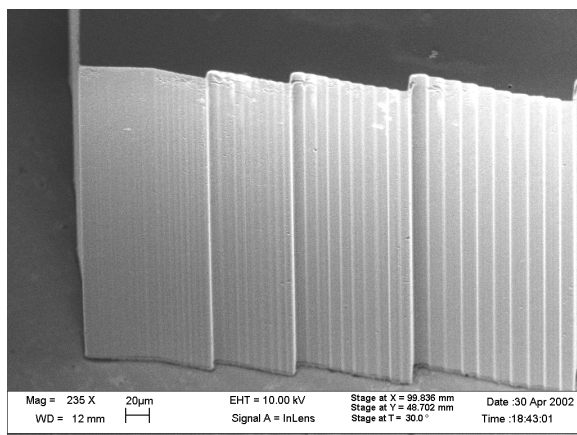


Abb. 69 Dosis 20 J/cm³,
Restlösungsmittelgehalt 4,5 % Gew.

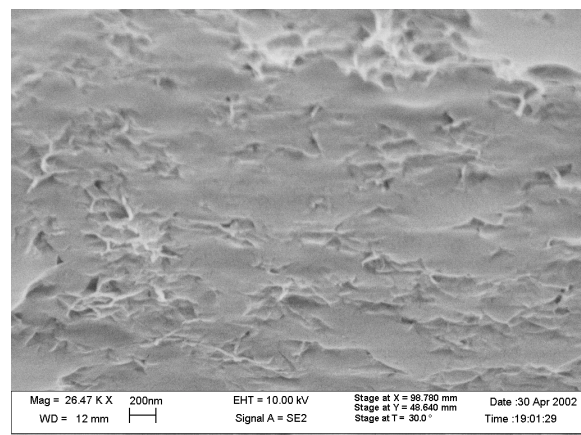


Abb. 70 Dosis 20 J/cm³, Teilausschnitt,
Restlösungsmittelgehalt 4,5 % Gew.

Abb. 69 zeigt eine Resiststruktur die ebenfalls mit einer Dosis von 20 J/cm^3 bestrahlt wurde, wobei der Restlösungsmittelgehalt mit 4,5 % Gew. nur geringfügig kleiner ist. Auch hier sind die $2 \mu\text{m}$ Stufen deutlich und deformationsfrei ausgeprägt. Die Detailaufnahme (Abb. 70) zeigt die Oberflächenbeschaffenheit des vernetzten Resists im bestrahlten Bereich. Es sind Oberflächenrauheiten im nm Bereich zu erkennen, die das Netzwerk des Resists abbilden. Von besonderer Bedeutung sind hier die starke Einebnung des Netzwerks sowie die geringe Anzahl von Poren.

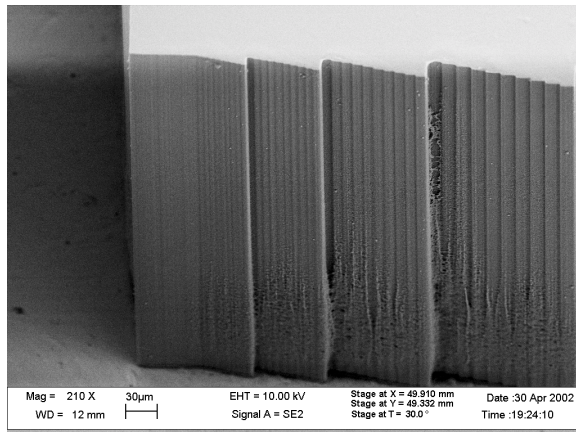


Abb. 71 Dosis 30 J/cm^3 ,
Restlösungsmittelgehalt 4,5 % Gew.

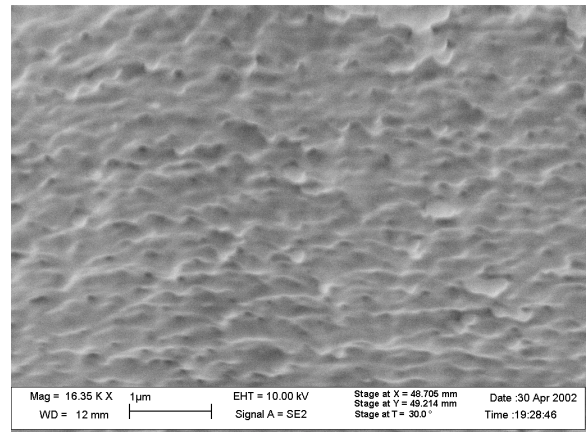


Abb. 72 Dosis 30 J/cm^3 , Teilausschnitt,
Restlösungsmittelgehalt 4,5 % Gew.

Bei einer Dosis von 30 J/cm^3 sind unlösliche Strukturrückstände vorwiegend im unteren Drittel der Struktur zu erkennen (Abb. 71). Diese werden durch Fluoreszenzeffekte aus dem Substrat hervorgerufen. Gleichzeitig fallen Details in der Art der Oberflächenstruktur auf. Die bei 30 J/cm^3 vernetzte Oberfläche ist porenreich und zerklüftet.

Dosiswerte 10 - 20 J/cm^3 bei einem RLG ca. 2 % Gew.

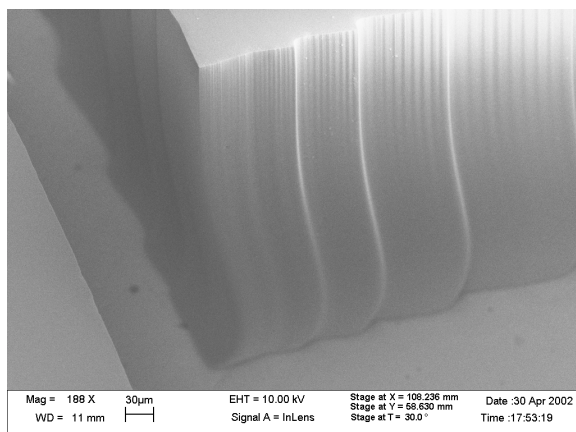


Abb. 73 Dosis 10 J/cm^3 ,
Restlösungsmittelgehalt 2 % Gew.

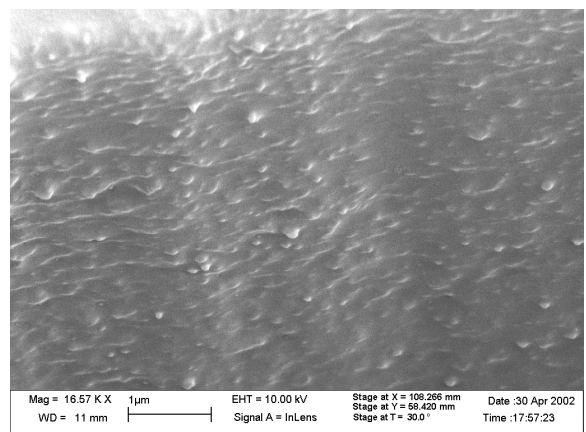


Abb. 74 Dosis 10 J/cm^3 , Teilausschnitt,
Restlösungsmittelgehalt 2 % Gew.

Der geringe Restlösungsmittelgehalt von nur 2 % Gew. und die niedrige Dosis von 10 J/cm^3 resultieren in einer porenfreien Oberfläche und einer Rauheit im nm Bereich (Abb. 74). Die relativ glatte Oberfläche wird durch unvernetztes Material verursacht, das auch die Instabilität der Struktur erklärt (Abb. 73). Die wesentliche Größe ist die Dosis. Bei zu geringer Dosis fließt das Material infolge ungenügender Vernetzung. Die Belichtungs-dosis von 10 J/cm^3

bewirkt demzufolge nur eine unzureichende Vernetzung, an der der geringe Restlösungsmit-
telgehalt von 2 % Gew. nur einen untergeordneten Anteil hat.

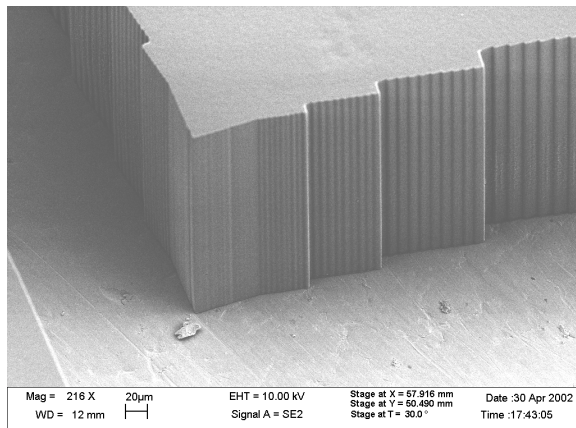


Abb. 75 Dosis 20 J/cm³,
Restlösungsmitelgehalt 2 % Gew.

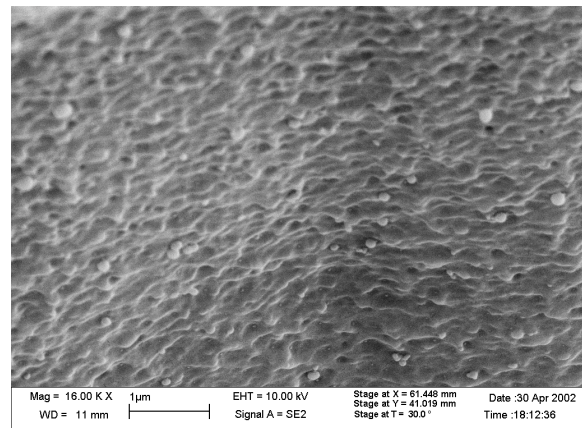


Abb. 76 Dosis 20 J/cm³, Teilausschnitt,
Restlösungsmitelgehalt 2 % Gew.

Erst bei einer Dosis von 20 J/cm³ wird ein Zustand ausreichender Vernetzung erreicht (Abb. 75). Aber die Oberflächenrauheit (vgl. Abb. 76) ist hier deutlich größer als bei 4,5 % Gew. Restlösungsmitelgehalt (Abb. 69), wobei die gleiche Dosis von 20 J/cm³ beaufschlagt wurde.

Dosiswerte 10 - 20 J/cm³ bei einem RLG ca. 7 % Gew.

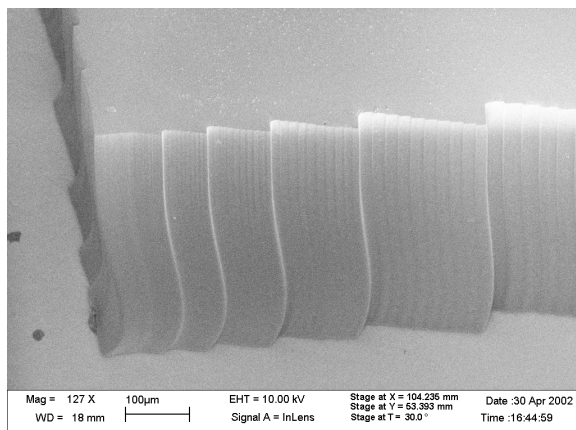


Abb. 77 Dosis 10 J/cm³,
Restlösungsmitelgehalt 7 % Gew.

Die niedrige Dosis von 10 J/cm³ (Abb. 77) reicht nicht aus, um die Struktur zu stabilisieren. Auch der hohe Restlösungsmitelgehalt von 7 % Gew. der die Vernetzung der Struktur fördert [Sing01], trägt nicht dazu bei, die Struktur zu stabilisieren.

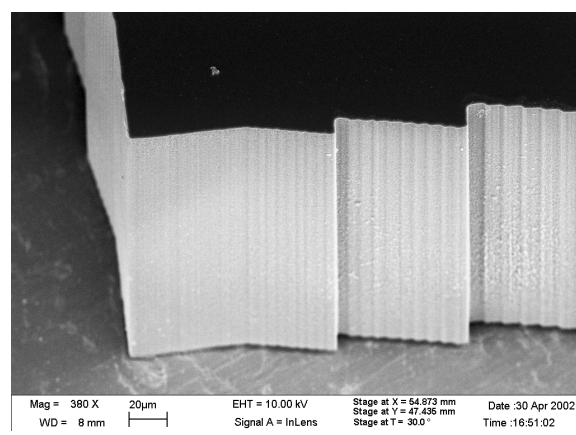


Abb. 78 Dosis 20 J/cm³,
Restlösungsmitelgehalt 7 % Gew.

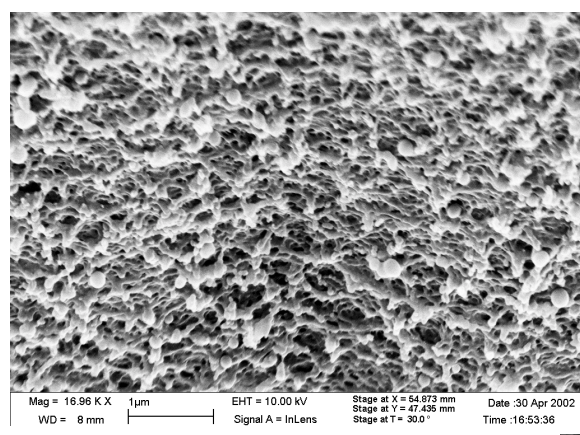


Abb. 79 Dosis 20 J/cm³, Teilausschnitt,
Restlösungsmitelgehalt 7 % Gew.

Unabhängig vom Restlösungsmittelgehalt von 7 % Gew. bewirkt eine Dosis von 20 J/cm³ eine ausreichende Vernetzung (Abb. 78). Im Detail (Abb. 79) fällt die im Vergleich zu Proben geringerer Lösungsmittelgehalte (Abb. 69 und 75) größere Oberflächenrauheit auf. Der höhere Lösungsmittelanteil verursacht bei der Vernetzung einen größeren Porenraum des vernetzten Materials (Abb. 79).

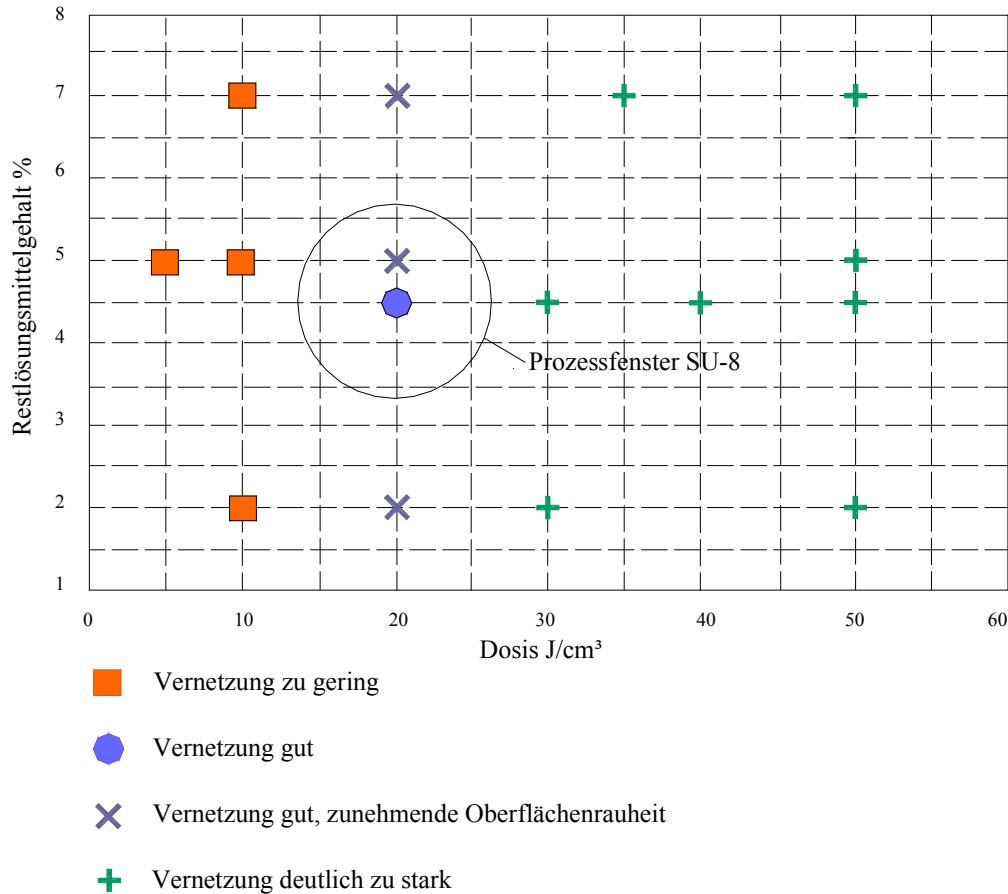


Abb. 80 Vernetzungsdichte als Funktion von Restlösungsmittelgehalts und Dosis

Abb. 80 fasst die Ergebnisse zusammen. Es zeigt sich, dass wirklich gut nutzbare Mikrostrukturen nur bei einer Dosis im Bereich von etwa 20 J/cm³ erreicht werden. Will man glatte Oberflächen und eine hohe Strukturqualität erreichen, empfiehlt es sich, den RLG im Bereich von 4 – 5 % Gew. zu belassen.

5.3 Haftung der Strukturen am Substrat, Spannungen im Resist

Die Haftung auf dem Substrat wird durch Verankerungen des Resists an der Oberfläche und/oder molekulare Wechselwirkungen (Nebervalenzbindungen) hervorgerufen [Fran96]. Hierzu dienen einerseits kraft-/formschlüssige Verbindungen von Resist und Substrat. Zur adhäsiven Wirkung tragen Van-der-Waals Wechselwirkungen und Dipolkräfte, speziell Wasserstoffbrückenbindungen, bei.

Kovalente Bindungen sind bei chemisch inerten Substratmaterialien wie Graphit oder Glas-kohlenstoff nicht zu erwarten.

Bei Substraten mit hoher Kernladungszahl, wie Cu, erzeugen Photo- und Augerelektronen im Übergangsbereich Resist/Substrat eine dosisabhängige, tendenziell die Haftung verbessernde Wirkung. Allerdings kann dies bei zu starker Dosisüberhöhung auch zur Ablösung des Resists

vom Substrat führen. Da jedoch häufig noch Galvanikstartschichten wie Au oder Ti/Au aufgebracht werden, ist dieser Effekt vernachlässigbar.

Abb. 81 verdeutlicht den durch eine zu starke Vernetzung auftretenden Verlust der Haftung im Randbereich einer Sägezahnstruktur. Zusätzlich zur eingestrahnten Dosis treten Photo- und Augerelektronen aus dem Cu-Substrat aus. Im Randbereich des Resists ergibt sich daher eine übermäßige Vernetzung, die zur Schrumpfung sowie zum Abheben des Resists vom Substrat führt.

Um die Wirkung der aus dem Substrat rückgestreuten Photo- und Augerelektronen zu minimieren, können Substratmaterialien mit niedriger Kernladungszahl, wie Glaskohlenstoff oder Graphit eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den hochenergetischen schädigenden Teil des SR-Spektrums durch Reflexion an einer Spiegeloberfläche oder Einsatz von Filtern [Sing01] zu vermindern.

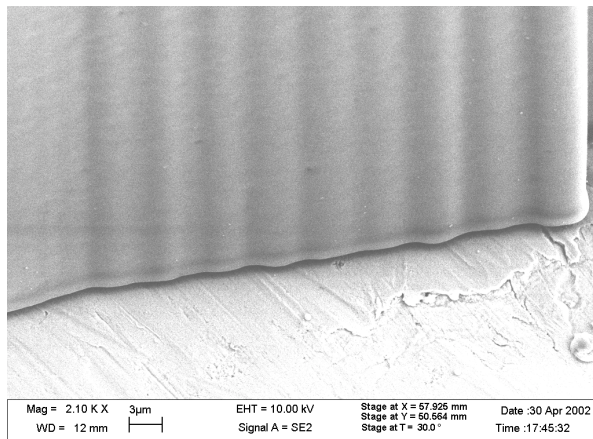


Abb. 81
 Verminderte Haftung am Fuß einer Stufenstruktur;
 2% Gew. Restlösungsmittelgehalt
 abgelagerte Dosis: 20 J/cm³ (Oberflächendosis)
 Substrat: Kupfer

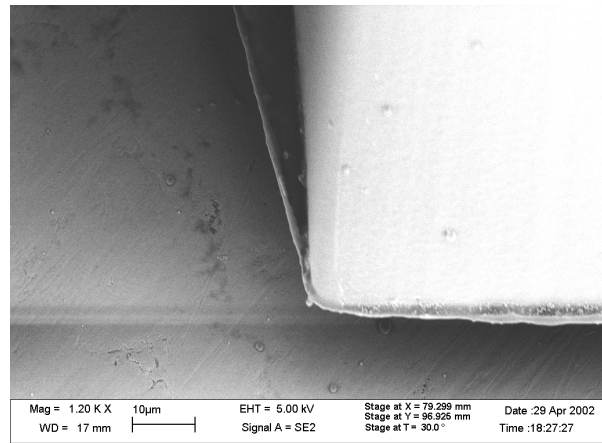


Abb. 82
 Bildung eines Saumes am Fuß einer
 Stufenstruktur bei zu hoher Bestrahlungsdosis;
 5 % Gew. Restlösungsmittelgehalt
 abgelagerte Dosis: 50 J/cm³ (Oberflächendosis)
 Substrat: Kupfer

An der Substratoberfläche führt die Dosisablagerung der rückgestreuten Photo- und Augerelektronen, die Fluoreszenzstrahlung sowie der, mit zunehmender Schichtdicke zunehmende Einfluss der Beugung zur Ausbildung eines Randsaums am Fuß der Strukturen (Abb. 82).

6. Herstellung von Masken für die Röntgentiefenlithographie

Maskenmembranen für die Röntgentiefenlithographie bestehen aus im Bestahlungsbereich hochtransparenten Materialien mit geringer Kernladungszahl. Absorberstrukturen mit hoher Kernladungszahl, die einen Großteil der Strahlung absorbieren, werden hierauf galvanisch abgeschieden. Es gibt unterschiedliche Konzepte zur Herstellung von Absorbermasken für die Röntgentiefenlithographie. Das Schema in Abbildung 83 vermittelt einen Eindruck von der Bandbreite der Variationsmöglichkeiten:

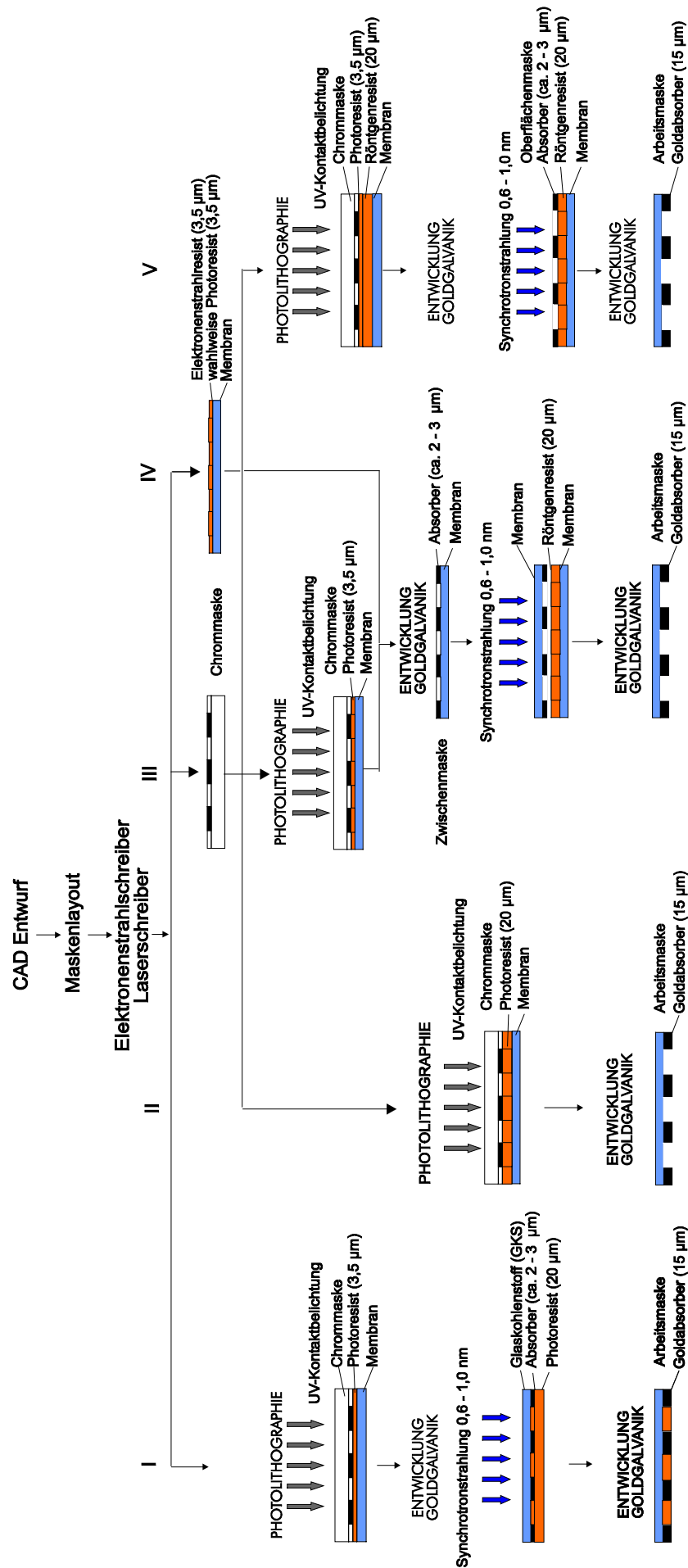
Für die unter I, II, III und V dargestellten Pfade steht jeweils ein Photolithographieschritt am Beginn des Prozesses. In Pfad IV erfolgt der primäre Strukturübertrag von den CAD Daten in die Resistschicht mittels Elektronenstrahlolithographie.

- **Pfad I** beschreibt den Fertigungsprozess einer integrierten Maske, bei der photolithographisch eine Zwischenmaske auf der Arbeitsmaskenmembran entsteht. Diese wird dann auf der Rückseite mit Negativresist beschichtet. Durch von der Rückseite der Membran her beaufschlagte SR-Strahlung erfolgt das Umkopieren der Strukturinformation in die Arbeitsmaske. Dieses Konzept ist bei der Herstellung einer Glaskohlenstoff (GKS) Arbeitsmaske verwirklicht worden und wird dort näher ausgeführt (Kap. 6.2.1). Dieser Prozess ermöglicht eine gute Auflösung von etwa $0,7\ \mu\text{m}$.
- Das in **Pfad II** dargestellte Konzept der Kontaktmaske [Kupk98, Shew98, Harr99] zeichnet sich durch seine Kompaktheit aus, bei der die Strukturübertragung von der UV-Maske photolithographisch direkt in die $20 - 30\ \mu\text{m}$ Resist der Arbeitsmaske erfolgt. Mit diesem Konzept ist eine vergleichsweise niedrige Auflösung von etwa $3\ \mu\text{m}$ zu erzielen.
- Die **Pfade III und IV** erläutern die Maskenherstellung über eine separate Zwischenmaske, die entweder durch UV-Belichtung strukturiert oder mittels Elektronenstrahlolithographie direkt beschrieben wurde. Das Umkopieren erfolgt von der separaten Zwischenmaske durch SR-Strahlung in die Arbeitsmaske. Dieser Prozess erlaubt hohe und höchste Auflösungen, die Kopie erfolgt mit Ungenauigkeiten von ca. $0,1\ \mu\text{m}$.
- Eines der neuen Konzepte ist in **Pfad V** dargestellt. Es werden Zwischen- und Arbeitsmaske auf derselben Maskenmembran hergestellt. Dazu wird die auf einer Maskenmembran befindliche etwa $15 - 20\ \mu\text{m}$ dicke Resistschicht mit einer Galvanikstartschicht versehen, die dann als Startschicht für den Absorberaufbau der Zwischenmaske (Oberflächenmaske) dient. Auf diese Startschicht wird erneut eine Resistschicht aufgebracht und photolithographisch strukturiert. Nach der Entwicklung und galvanischen Abscheidung der Absorberstrukturen wird mittels SR-Strahlung die untere Resistschicht strukturiert. Nach dem Ätzen der Startschicht und der Entwicklung des Resists erfolgt der Absorberaufbau für die Arbeitsmaske. Das Konzept ermöglicht eine gute Auflösung von ca. $0,7\ \mu\text{m}$.

Die Intensität und Wellenlänge der SR ist für den Aufbau der Maske, insbesondere für die in Betracht kommenden Werkstoffe von entscheidender Bedeutung [Zhan02].

Für die in dieser Arbeit verwirklichten Maskenkonzepte wurden die physikalischen Gegebenheiten der Strahlungsquelle BESSY II zugrundegelegt.

Zur Gewährleistung einer ausreichenden Röntgentransparenz werden bei der Herstellung von Maskenmembranen in erster Linie Materialien mit geringer Kernladungszahl eingesetzt. Bei Stoffen mit höherem Z lässt sich die höhere Kernladungszahl durch eine entsprechend dünnere Membran bis zu einem gewissen Grad kompensieren. Solche dünnen Membranen sind jedoch teuer und schwierig zu handhaben.



Tiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung (0,1 - 0,5 nm)

Abb. 83 Konzepte zur Maskenherstellung

6. 1 Herstellung von Zwischenmasken

Zur Herstellung von Zwischenmasken wird die CAD Strukturinformation durch kommerzielle Anbieter z. B. mittels Elektronenstrahlolithographie auf eine Chrommaske übertragen und dann durch UV Lithographie in die Resistschicht der Zwischenmaske umkopiert.

Die Belichtungen wurden mit Belichtern des Typs MA56 sowie MA6 der Fa. Süss durchgeführt, die Hg-Höchstdruckdampflampen als ultraviolette Lichtquelle enthalten und bei der die starke Emissionslinie bei 365 nm (I-Linie) genutzt wurde.

Die Genauigkeit der Strukturübertragung durch Schattenprojektion ist durch abstandsabhängige Beugungserscheinungen begrenzt, wobei die Auflösung mit zunehmendem Abstand s von Maske und Resist schlechter wird.

Die durchgeführten Untersuchungen beziehen sich auf Kontaktbelichtung, bei der der Abstand s gegen Null geht. Die theoretische minimale Strukturbreite b_{\min} lässt sich bei einer Wellenlänge λ und einer Resistdicke d wie folgt abschätzen:

$$(15) \quad b_{\min} \approx 0,5\sqrt{\lambda \cdot d}$$

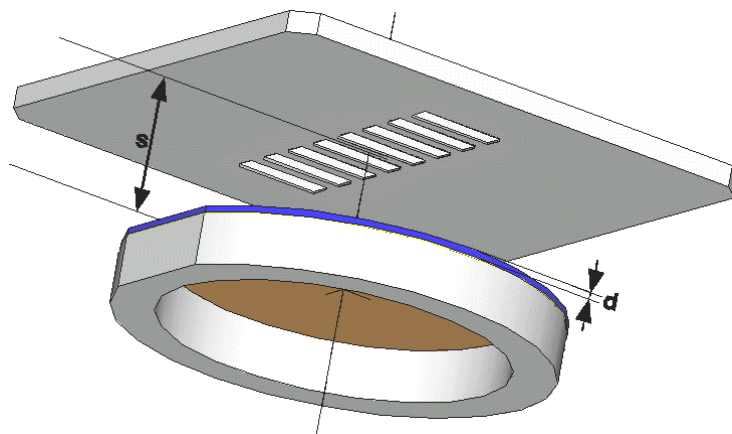


Abb.84 Abstände bei der Proximitybelichtung.

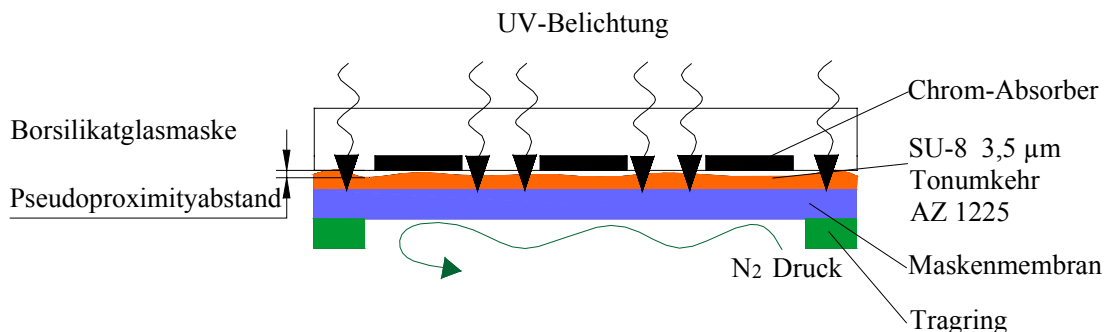


Abb. 85 Schema der UV-Kontaktbelichtung.

Oberflächenunebenheiten des Resists bedingen eine ungleichmäßige Auflage der Maske.

Aufgrund des Aufbaus des Zwischenmaskenrohlings aus Membran und Tragrings wird die Belichtung unter Vakuumkontakt erschwert. Statt dessen wird eine Kontaktbelichtung durch-

geführt (Abb. 85), bei der durch ein N₂-Polster, welches unterhalb der Membran im durch den Tragrings abgeschlossenen Raum aufgebaut wird, ein besserer Kontakt zwischen Maske und Resist entsteht. Nach (15) ist die theoretisch erreichbare minimale Strukturweite mit 3,5 μm Resistdicke sowie einer Wellenlänge λ von 365 nm gleich 0,6 μm . Die in Abb. 86 gezeigten Teststrukturen, die auf einem Si-Wafer unter Vakuumkontakt hergestellt wurden, verdeutlichen, dass bei optimierter Prozessführung die tatsächlich erreichbare minimale Strukturweite der Theoretischen sehr nahe kommt. Bei 3,5 μm hohen Kammstrukturen liessen sich 1 μm breite Stege erreichen (Pfeil in Abb. 86).

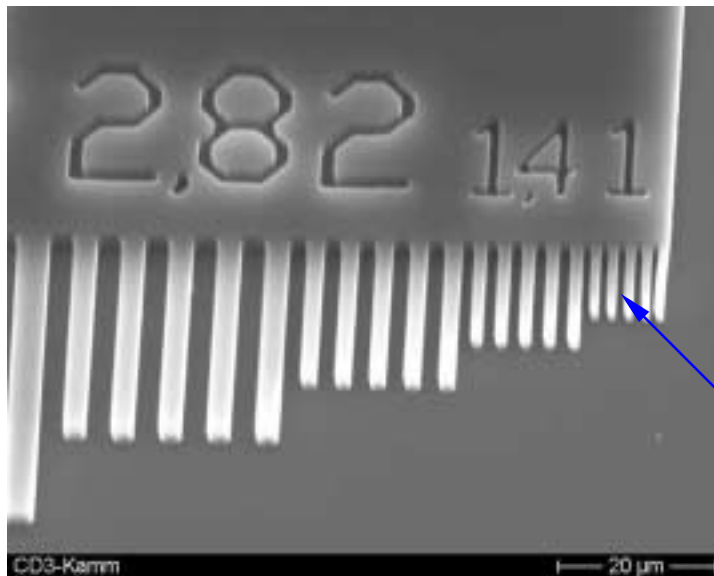


Abb.86
SU-8 Kammstruktur
Schichtdicke: 3,5 μm
Substrat: Si-Wafer
Belichtungsdauer: 20s
Trocknungstemperatur: 84°C
Temperzeit: 3 min
Pfeil: 1 μm breite Gräben
und Stege

Abb.87 zeigt schematisch den Prozessablauf zur Herstellung von Zwischenmasken.

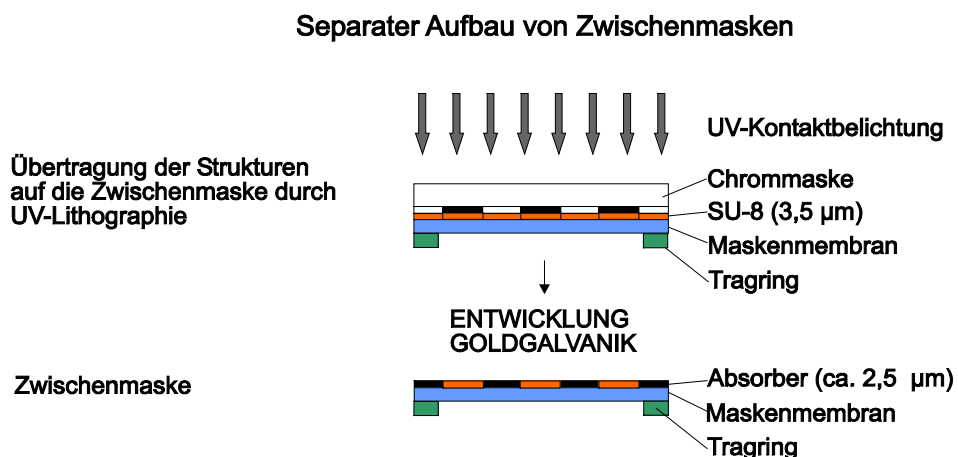


Abb. 87 Prozessablauf zur Herstellung von Zwischenmasken

Prozess zur Herstellung von Zwischenmasken

- Maskenmembranen aus Kapton, Glas, GKS und Graphit werden auf Tragringe, z. B. aus Invar oder Glas aufgeklebt. Membranen aus Si_3N_4 und SiC werden mittels eines PECVD-Verfahrens auf Si-Wafer abgeschieden und anschließend in KOH freigeätzt.
- Es folgen ein Reinigungsschritt, der ein ultraschallunterstütztes Spülen mit aqua dest. vorsieht sowie zur Ausgasung von H_2O ein Trocknungsschritt, der in einem vorgeheizten Vakuumofen durchgeführt wird.
- Im Anschluß erfolgt das Aufputtern einer 40 nm Titan/ 100 nm Gold Haftschrift/ Startschicht auf die Maskenmembran.
- Der SU-8 Resist (3,5 μm) wird auf einer Convac-Beschichtungsanlage aufgeschleudert.
- Bei der Belichtung wird die Maskenmembran an die Chrommaske angepresst. Die thermische Unterstützung der Vernetzung erfolgt anschliessend in einem mantelbeheizten Ofen bei einer Temperatur von 70 °C.
- Zur Entwicklung wird SU-8 Standardentwickler (PGMEA) bei Raumtemperatur und mäßiger Bewegung im Bad über einen Zeitraum von einigen Minuten eingesetzt. Es folgt ein ebenso langes Spülen in einem separaten Isopropanolbecken und ein vorsichtiges Trocknen im N_2 Strom.
- Die Abscheidung des Goldabsorbers erfolgt aus einem sulfidischen Goldelektrolyten (BDT200, Fa. Enthone-OMI) bei pH 9 und einer Temperatur von 50 °C in einem Schwallbad.
- Bei dem Verfahren verbleiben sowohl die Absorberstrukturen als auch die SU-8 Schicht auf der für die Zwischenmaske eingesetzten Membran.

Qualitätskontrolle

Die Zwischenmaske wurde mit einem Mikroskop und einem Rasterelektronenmikroskop auf Unregelmäßigkeiten überprüft. Zur Schichtdickenkontrolle wurde ein Profilmessgerät ein Laserscanmikroskop verwendet.

Abb. 88 zeigt die 2 μm hohen Goldabsorberstrukturen der Zwischenmaske. Die 70 μm dicke Kaptonmembran ist als dunkler Bereich zu erkennen, wobei die 3,5 μm dicke SU-8 Schicht auf der Membran belassen wurde.

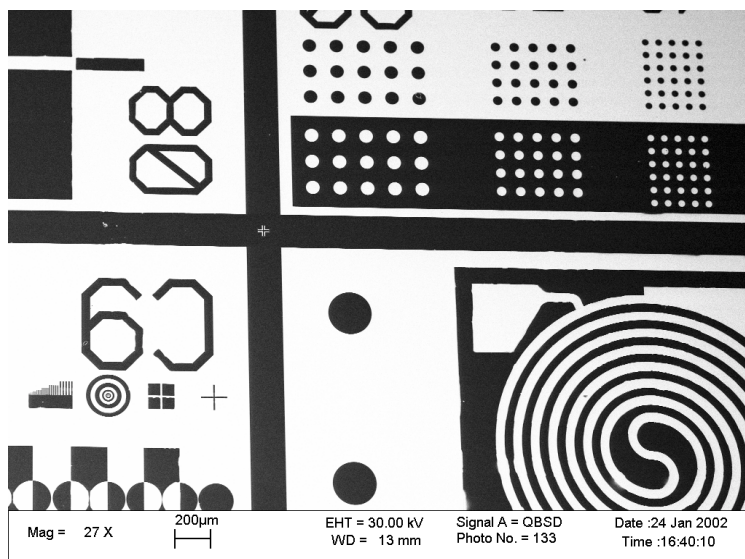


Abb. 88
Au-Teststrukturen
Schichtdicke 2 μm auf einer
Kaptonmembran 70 μm
(Zwischenmaske)

Die gute Qualität der Zwischenmaske lässt sich anhand der Güte des Strukturübertrags mittels SR-Belichtung belegen (Abb. 89 und 90).

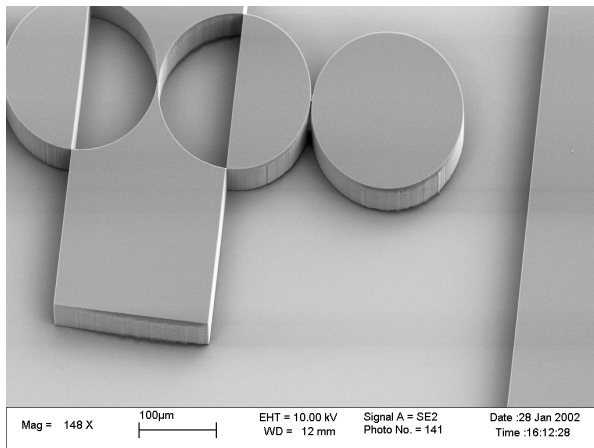


Abb.89 SU-8 Teststruktur
Schichtdicke 30 μm

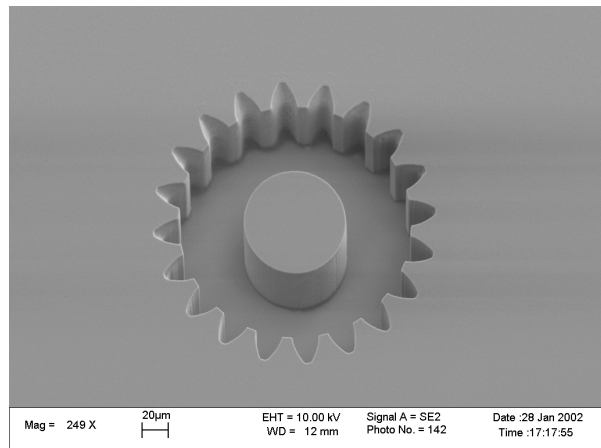


Abb.90 SU-8 Zahnradnegativstruktur
Schichtdicke 30 μm

Zwischenmasken auf Si_3N_4 -Membranen

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung dünner Zwischenmaskenmembranen ist die Abscheidung einer Siliziumnitridschicht auf einem Si-Wafer. Die Membran lässt sich durch rückseitiges Ätzen des Siliziums freilegen:

- Die Herstellung einer Si_3N_4 -Schicht von einigen μm Dicke erfolgt in einem PECVD-Prozess, bei dem aus einem Silan- und Ammoniakgemisch auf der Vorderseite des Siliziumwafers Trisiliziumtetranitrid abgeschieden wird.
- Der Wafer wird auf der Vorderseite mit Ti/Au und Photolack beschichtet, es folgen der Strukturübertrag mittels UV-Belichtung sowie der galvanische Aufbau des Goldabsorbers. Auf der Rückseite des Wafers wird ein Fenster strukturiert, das in einem KOH-Ätzprozess bei 50 - 70 °C freigeätzt wird. An der Silizium-100-Ebene des freigelegten Fensters entstehen Gräben mit einem Böschungswinkel von 54,7°, wobei es beim Auftreffen auf die 111-Ebene des Si sowie am Boden der Siliziumnitridschicht zum Ätzstopp kommt.
- Daraus resultiert eine, am äußeren Siliziumrahmen frei hängende Siliziumnitridmembran, die einige μm dick ist. Darauf befinden sich die Absorberstrukturen.
- Der Vorteil der Si_3N_4 -Zwischenmaskenmembran liegt in ihrer glatten, ebenen Oberfläche, die zu einer hohen Auflösung in der UV-Lithographie führt. Die optische Transparenz lässt sich bei Mehrfachbelichtungen für die Justage nutzen. Nachteilig ist die relativ hohe Empfindlichkeit der Maskenmembran gegenüber mechanischen Belastungen.

Eine eigenständige Zwischenmaske bietet den Vorteil, dass sie in mehrere Arbeitsmasken umkopiert werden kann. Durch den relativ einfachen Aufbau getrennter Zwischen- und Arbeitsmasken ist die Neuanfertigung einer Zwischenmaske bei Prozessfehlern oder Beschädigungen weniger aufwendig, als bei der Herstellung von Zwischen- und Arbeitsmaske auf einer Membran.

6. 1. 1 Qualitätskontrolle

Zur Kontrolle der Präzision des Strukturübertrags wurden die Abweichung der gemessenen Länge zur Solllänge und die Uniformität sich periodisch wiederholender Strukturen bei einer Chrommaske und einer sich daraus ableitenden Arbeitsmaske bewertet.

Die Vermessung der Strukturen einer Chrommaske erfolgte mit einer Koordinatenmessmaschine (*Werth*). Die vom Maskenhersteller (*MZD Dresden*) elektronenstrahlgeschriebene Chrommaske stellt durch ihre hohe Fertigungsgenauigkeit das Referenzobjekt dar. Zu diesem Zweck wurden periodisch wiederkehrende Strukturen mit einem konstanten Abstand von $1640,146\text{ }\mu\text{m}$ (CAD-Daten) vermessen. Dazu wurde eine Messroutine auf die periodisch wiederkehrenden Abstände von $1640\text{ }\mu\text{m}$ programmiert und der Messlauf gestartet. Daraus ergibt sich eine Solldifferenz von $0,146\text{ }\mu\text{m}$ pro Messpunkt und $5,11\text{ }\mu\text{m}$ für die Messstrecke über 35 Messpunkte. Die entsprechende Gerade der Sollwerte ist in Abb. 91 rot eingezeichnet.

Die Differenz zwischen der Anfahrposition und den gemessenen Strukturen auf der Chrommaske wurde als Wert über die Anzahl der Messpunkte in Abb. 91 aufgetragen.

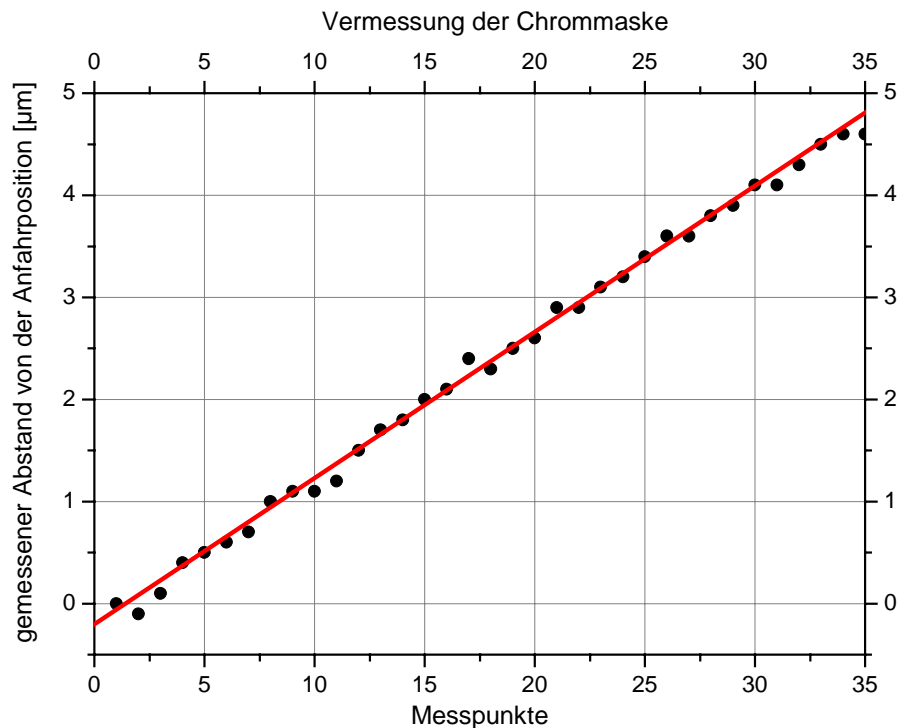


Abb. 91

Vermessung periodisch wiederkehrender Strukturkanten auf der Chrommaske. Der Anstieg der Messpunkte resultiert dabei aus der nicht angepassten Messroutine der Koordinatenmessmaschine (s. Text). Die Abweichung der Messpunkte (schwarz) von den CAD-Sollwerten (rot) gibt die Strukturgenauigkeit der Maske an.

Zur besseren Veranschaulichung der Strukturabweichungen erfolgt eine Darstellung der Abweichung vom Sollwert (Abb. 92). Die Schwankung der Messwerte in einem Bereich von $\pm 200\text{ nm}$ verdeutlicht sowohl die Präzision der vermessenen Strukturen als auch die Genauigkeit des Messverfahrens, denn die vom Maskenhersteller (MZD) angegebene Genauigkeit der Maske liegt bei einem Wert von $\leq \pm 0,15\text{ }\mu\text{m}$.

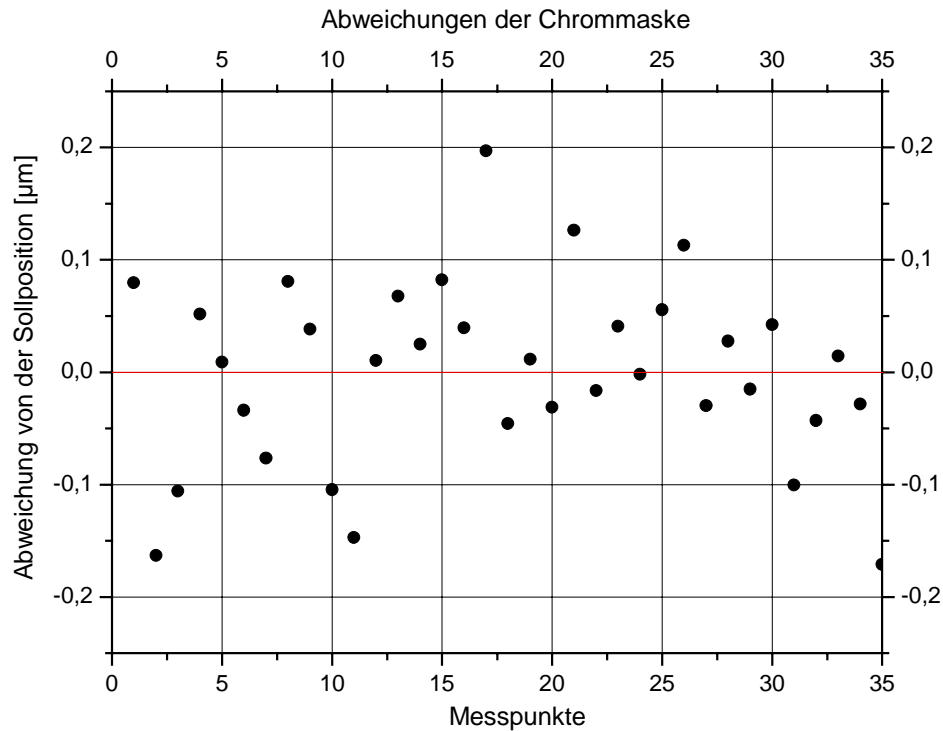


Abb.92 Abweichung der Messpunkte (schwarz) vom Sollwert (rot). Die Messwerte streuen in einem Skalenbereich von ± 200 nm. Die Standardabweichung beträgt $0,082 \mu\text{m}$.

6.2 Untersuchung unterschiedlicher Maskenmaterialien zur Herstellung von Zwischen- und Arbeitsmasken

Es sind vielfältige Untersuchungen an Membranmaterialien für die Röntgentiefenlithographie durchgeführt worden. Gängige Werkstoffe sind: Graphit, Beryllium, Polyimid (*Kapton*), Bor-nitrid, Silizium sowie verschiedenen Si-Verbindungen wie SiC und Si_3N_4 [Schm95, Male98, Dest01]. Tabelle 9 zeigt eine Zusammenstellung der wichtigsten Materialdaten gebräuchlicher Maskenwerkstoffe. Die mit * gekennzeichneten Materialien wurden im Rahmen dieser Arbeit als Maskenmaterialien verwendet.

	E-Modul GPa	Therm. Ausdehnungs- koeffizient α $10^{-6}/\text{K}$	Wärmeleit-fähigkeit W/mK	Rauheit R_a^{**} nm
Si (B-dotiert)	165	2,33	157	~ 5
SiC	340 - 420	3,3	350	~ 5
Si_3N_4^*	320	2,8	19	~ 5
BN	20 - 100		15-33	~ 10
Polyimid*	2 - 3	30 - 60	0,1 - 0,35	~ 100
Diamant	≈ 1000	1,0	~ 900	~ 20
Be (gewalzt, poliert)	318	11,3	205	~ 50
Graphit*	-	7,8	6,3	~ 250
Glaskohlenstoff*	-	-	-	~ 50
Schott Floatglas* D 263 T (30 μm)	72,2	7,2	-	~ 10

Tab. 9 Materialdaten der gebräuchlichsten Maskenmembranen in der Röntgen/Röntgentiefenlithographie. Die mit * gekennzeichneten Werkstoffe wurden in dieser Arbeit genutzt. ** erreichbare Werte

Abb. 93 zeigt die spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung von BESSY II (*Steerer*) nach Durchgang durch einige Membranmaterialien von Zwischenmasken.

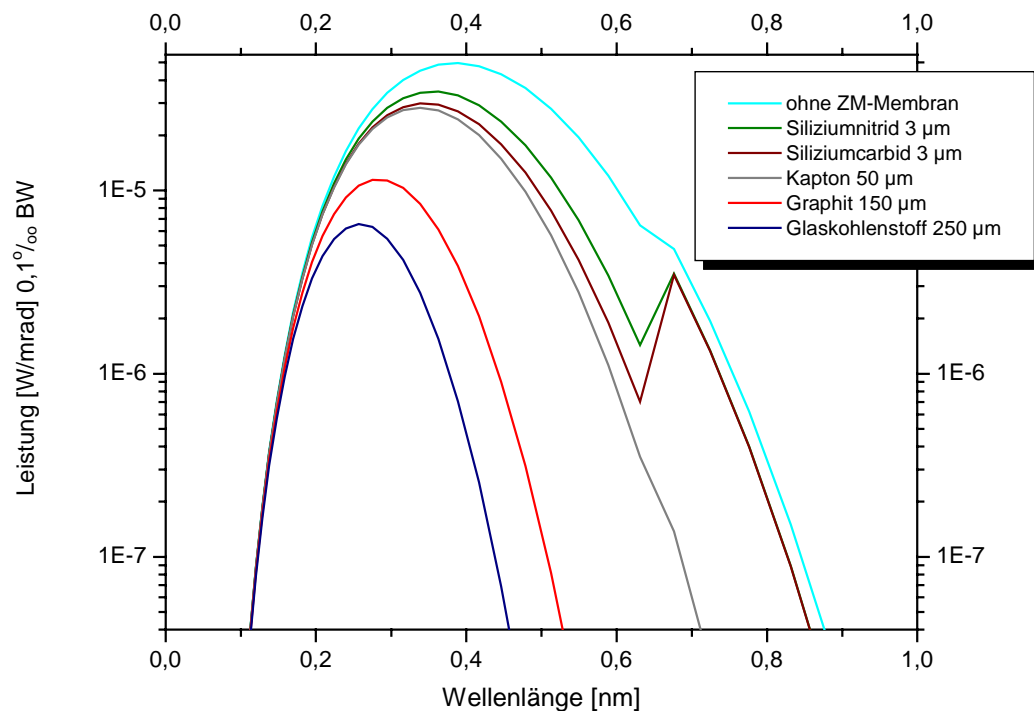


Abb. 93

Spektrale Verteilung der SR von BESSY II (*Steerer*) nach Durchgang durch einige Membranmaterialien. Der Synchrotronstrahl passierte vor dem Durchtritt durch die Maskenmembran ein mit ca. $0,5 \mu\text{m}$ Si_3N_4 beidseitig passiviertes $225 \mu\text{m}$ dickes Be-Fenster (hellblau). Dargestellt ist die nach dem Durchtritt durch die Zwischenmasken für die Herstellung von Arbeitsmasken nutzbare Steererstrahlung.

Si_3N_4 (grün) sowie SiC (braun) sind neben dem kostengünstigen Kapton (grau) für die Herstellung von separaten Zwischenmasken geeignete Maskenmembranen. Zum Vergleich ist das nur durch das beidseitig passivierte Be-Fenster des Strahlrohres „gefilterte“ Spektrum (hellblau) dargestellt. Bei der Herstellung von integrierten Zwischen- und Arbeitsmasken werden Graphit (rot) und Glaskohlenstoff (blau) zwangsläufig auch als Zwischenmaskenmembranen eingesetzt. Es ergeben sich Vorteile der integrierten Maskenherstellung gegenüber der separaten Zwischen- und Arbeitsmaskenherstellung:

- Die Anfertigung einer separaten Zwischenmaske entfällt.
- Temperatureinflüsse während der Kopie wirken sich nicht negativ aus, da sich beide Masken auf der selben Membran befinden.

In dieser Arbeit wurden für Arbeitsmasken Graphit (Dicke: $100 \mu\text{m}$ – $250 \mu\text{m}$), Glaskohlenstoff (Dicke: $200 \mu\text{m}$ – $400 \mu\text{m}$) und $30 \mu\text{m}$ Floatglas als Membranmaterialien verwendet. Einige dieser Werkstoffe wie Beryllium oder Siliziumnitrid gelten als Standardwerkstoffe in der Röntgentiefenlithographie.

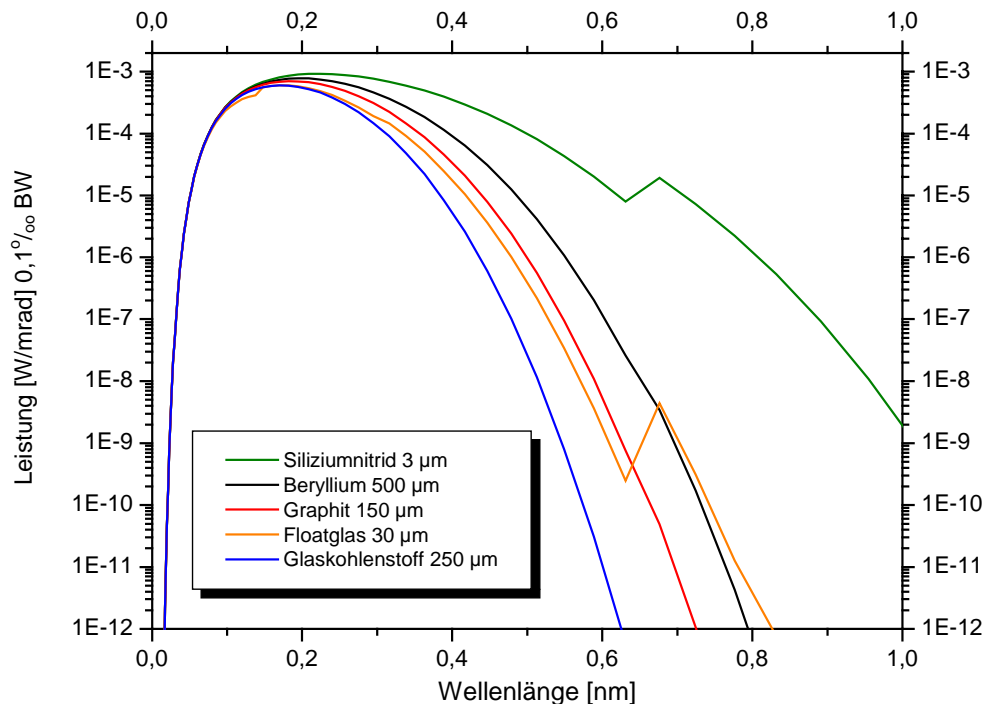


Abb. 94

Spektrale Verteilung der SR von BESSY II (*Dipol*) nach Durchgang durch einige Membranmaterialien. Dargestellt ist die nach dem Durchtritt durch die Arbeitsmasken für die Röntgentiefenlithographie nutzbare Dipolstrahlung.

Abbildung 94 zeigt einen Vergleich verschiedener Maskenmaterialien hinsichtlich ihrer Transparenz für Synchrotronstrahlung. Beryllium (schwarz) hat eine sehr hohe Strahlungstransparenz. Nachteilig sind jedoch die hohen Kosten und die potentielle Toxizität dieses Materials. Siliziumnitrid (grün) ist ein ebenfalls gebräuchliches Maskenmaterial, das aber einen Ätzschritt erfordert und aufgrund seiner geringen Dicke anfällig ist. Ähnlich verhält es sich mit dem Floatglas (gelb), das eine grössere Röntgentransparenz aufweist als Siliziumnitrid, aber aufgrund seiner geringen Dicke ebenso filigran ist wie dieses.

GKS (blau) ist aufgrund seiner Dicke von 250 µm am wenigsten SR transparent, lässt aber im für die Röntgentiefenlithographie entscheidenden Bereich zwischen 0,1 nm und 0,5 nm Wellenlänge den überwiegenden Teil der Strahlung durch. Somit sind auch relativ dicke GKS-Membranen als Maskenmaterialien für die Röntgentiefenlithographie geeignet. Graphit (rot) unterscheidet sich in seiner Röntgentransparenz nicht von GKS.

Resistmaterialien

Die Herstellung von Arbeitsmasken für die LIGA-Technik wurde bisher in erster Linie unter Verwendung von DNQ-Novolak Systemen und PMMA durchgeführt.

SU-8 bietet bei größeren Schichtdicken (~ 20 µm), wie sie bei der direkten Herstellung von Arbeitsmasken erforderlich sind, aufgrund der auch bei UV Belichtung vergleichsweise steilen Seitenwände, eine größere Strukturtreue sowie ein besseres Auflösungsvermögen als konventionelle DNQ-Novolak Systeme. Bei den, für die Herstellung von Zwischenmasken erforderlichen Schichtdicken von ca. 2 µm zeigen sich hinsichtlich des Auflösungsvermögens und der Strukturtreue keine Vorteile des SU-8 gegenüber DNQ-Novolak Systemen.

Die Galvanostabilität des SU-8 ist grösser als diejenige von DNQ-Novolak Systemen, die wiederum bei grösseren Schichtdicken und damit längeren Verweilzeiten im Galvanikbad zum Tragen kommt.

Im Vergleich mit PMMA bietet SU-8 den Vorteil, der gegenüber Röntgenstrahlung mehr als zwei Grössenordnungen höheren Empfindlichkeit als PMMA. Um diese Vorteile bei der Maskenherstellung zu nutzen, wurden die Prozesse komplett für den Einsatz von SU-8 entwickelt, das in den nun folgenden Kapiteln näher ausgeführt wird.

Zunächst wird die Vorgehensweise zur Maskenherstellung am Synchrotronspeicherring BESSY II in Berlin-Adlershof vorgestellt:

- Als Strahlquelle zur Maskenkopie dient die *Steerer-Beamline* des Speicherrings *Bessy II*. Für die 1:1-Kopie der Zwischenmaske auf die Arbeitsmaske wird der *Jenoptik* Röntgenscanner verwendet.
- Um den Proximityabstand zwischen Zwischen- und Arbeitsmaske einzustellen, wurde an drei Randstellen der Zwischenmaske Folie (ca. 90 µm dick) angebracht.
- Die Bestrahlungskammer des Röntgenscanners wird belüftet und die Zwischenmaske sowie die Arbeitsmaske in die Maskenhalterung eingelegt, wobei die Absorberseite der Zwischenmaske gegen den Röntgenresist gerichtet ist und fixiert werden muss. Die Belichtungskammer wird geschlossen, auf 0,1 mbar evakuiert und dann mit 50 mbar Helium geflutet. Das Helium hat eine sehr gute thermische Leitfähigkeit und führt einen Großteil der über die Bestrahlung eingestrahlt Wärme über den Spalt zwischen Maske und Substrat (Proximityabstand) ab.
- Die Dauer der SR-Bestrahlung wird mit einem Programm mittels folgender Parameter errechnet: Strahlenquelle, Filter der Bestrahlungseinheit, Maskenschichtdicken und -materialien, Scanhub und Solldosis der bestrahlten Bereiche am Resistboden. Zum Start der Bestrahlung wird der Strahlverschluß (Beamshutter) geöffnet und die vertikale Schlittenbewegung gestartet. Während der Bestrahlung erfolgt eine automatische Überwachung des Speicherringstroms. Das Erreichen des errechneten Bestrahlungsaufwands führt dabei automatisch zur Beendigung der Bestrahlung. Es folgt die Belüftung der Bestrahlungskammer sowie die Entnahme der Masken aus den Halterungen.

6. 2. 1 Glaskohlenstoff

Glaskohlenstoff (GKS) ist ein durch Pyrolyse von hochvernetzbaaren, aromatischen Polymeren, wie Polypropylen, Polyimid, aromatischen Epoxydverbindungen und Phenol sowie Furanharzen, hergestellter spröder Werkstoff [Dübg84], der sich aufgrund einer ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit, seiner hinreichenden mechanischen Bearbeitbarkeit sowie der geringen Kernladungszahlen seiner Bestandteile als Membranmematerial für die Röntgentiefenlithographie eignet.

Aufbau der Röntgenmaske

Die Glaskohlenstoffmembran (250 μm) wurde zur Stabilisierung auf einen Tragrings aufgeklebt (Abb. 95 und 96).



Abb. 95 Quarzring mit Glaskohlenstoffscheibe.
Herstellung einer Röntgenabsorbermaske

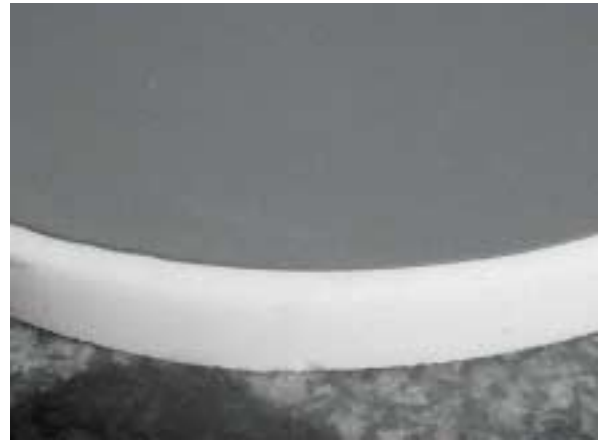


Abb. 96 Teilausschnitt des Maskenrohlings

Herstellung von Arbeitsmasken für die Röntgentiefenlithographie auf Glaskohlenstoffmembranen

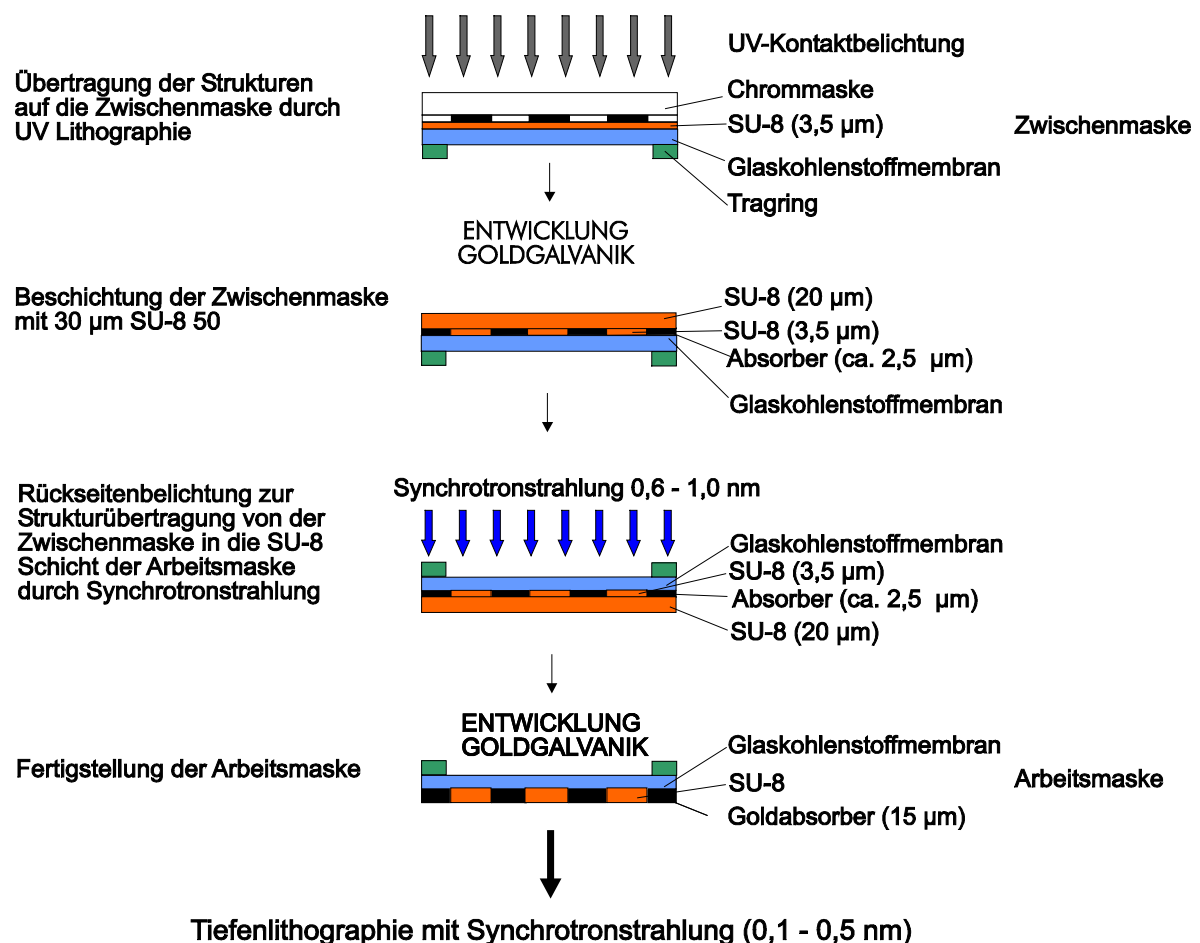


Abb. 97 Prozessablauf zur Herstellung einer Glaskohlenstoffarbeitsmaske

Der in Abb. 97 dargestellte Prozess wird hier näher erläutert, wobei nur die nicht schon beim Zwischenmaskenprozess aufgeführten Details erwähnt werden:

- Die GKS-Membran wird bis auf eine Schichtdicke von 200 - 400 μm geläppt und poliert, um eine möglichst dünne, planparallele, jedoch noch ausreichend tragfähige Membran zu erhalten, deren Oberfläche gute Haftungseigenschaften besitzt.
- Die GKS-Maskenmembran wird mit einem Epoxidkleber auf einem Tragrings fixiert.
- Die so behandelte GKS-Membran wird auf einer Convac-Beschichtungsanlage mit 3,5 μm SU-8 beschichtet. Da die Leitfähigkeit des GKS für die Goldgalvanik ausreichend ist, entfällt das Aufspalten einer Startschicht. Es folgt die Trocknung des Resists.
- Der Strukturübertrag auf die Zwischenmaske erfolgt photolithographisch als Kontaktbelichtung.
- Es folgen Vernetzung, Entwicklung sowie die galvanische Abscheidung der Absorberstrukturen für die Zwischenmaske.
- Bei dem Verfahren verbleiben sowohl die Absorberstrukturen als auch die SU-8 Schicht auf der als Substrat für die Zwischenmaske eingesetzten Membran. Zur Herstellung der Arbeitsmaske wird in einem weiteren Belackungsschritt eine zweite SU-8 Schicht (20 μm) auf die schon vorhandenen Strukturen der Zwischenmaske aufgebracht.
- Das Umkopieren von der auf einer Membran befindlichen Zwischenmaske auf die Arbeitsmaske erfolgt aufgrund der höheren Strukturübertragsgenauigkeit mit SR, wobei die Umsetzung am *DEX02 (Steerer)* bei Bessy II durchgeführt wird. Die Belichtung erfolgt von der Rückseite der Maskenmembran aus in Richtung der beschichteten Vorderseite. Denn nur so kann gewährleistet werden, dass die Absorberwirkung der direkt auf der Membran befindlichen Goldstrukturen der Zwischenmaske in der darüber liegenden Resistschicht der Arbeitsmaske wirksam wird.
- Die Arbeitsmaske wird durch Belichtung, Entwicklung und den galvanischen Absorberaufbau fertiggestellt, wobei der SU-8 Resist auf der Maske verbleibt. Dies ist aufgrund der hohen Transparenz des SU-8 für SR unbedenklich.

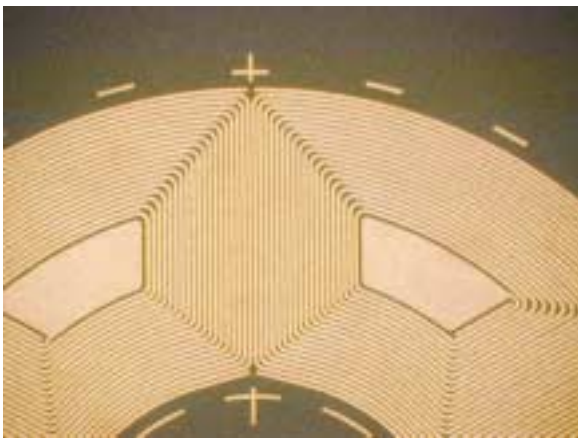


Abb. 98 Goldabsorberstrukturen auf einer GKS-Arbeitsmaske

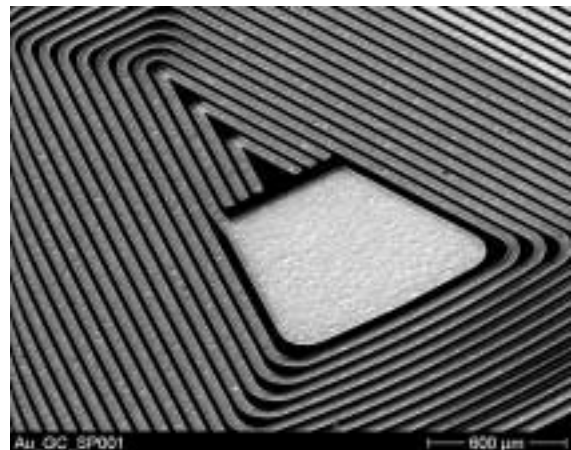


Abb. 99 Goldabsorberstrukturen auf einer GKS-Arbeitsmaske

Die Abbildungen 98 und 99 zeigen Goldabsorberstrukturen auf einer GKS-Arbeitsmaske. Es handelt sich hier um Spulen, die nach dem röntgentiefenlithographischen Strukturübertrag in eine SU-8 Schicht galvanisch in Cu abgeformt wurden. Die SU-8 Stege (Abb. 99) verdeutlichen die Gleichförmigkeit der Übertragung.

6. 2. 2 Floatglas

Konventionelles Dünnglas (*Floatglas von Schott, Typ D 263 T, 30 μm*) ist aufgrund seiner geringen Dicke ebenfalls als Membran zur Herstellung einer Arbeitsmaske geeignet. Von [Kupk98] wurde Floatglas als Maskenmembran eingesetzt, wobei im Gegensatz zu der in dieser Arbeit entwickelten Technik, die direkte UV-Strukturierung einer 30 μm Resistschicht durchgeführt wurde, die zu einem Verlust an Strukturgenauigkeit führt. Die Strukturierung via Zwischenmaske und Röntgentiefenlithographie, wobei auch in diesem Fall SU-8 als Photore-sist verwendet wird, bietet eine deutlich bessere Strukturgenauigkeit.

Die von [Kupk98] beschriebene optische Transparenz wurde durch das Entschichten des Re-sists und Ätzen der Ti/Au-Startschicht erreicht. Die optische Transparenz ist für eine Justie-rung bei der Durchführung mehrerer aufeinanderfolgender Belichtungsschritte notwendig.

In dieser Arbeit wurde eine optisch transparente ITO Startschicht aufgesputtert, wobei das Ätzen der Startschicht und das Entschichten des im Bereich optischer Wellenlängen hoch transparenten Resists entfielen. ITO ist ein Gemisch aus SnO_2 - In O_2 mit 10 bis 50 % SnO_2 , das bis zu einem SnO_2 Anteil von 20 % auch in Schichten oberhalb von 200 nm eine optische Transparenz von 93 % aufweist [Gmel76]. Die Schichten wurden in einer speziell für die LCD-Fertigung modifizierten Sputteranlage hergestellt.

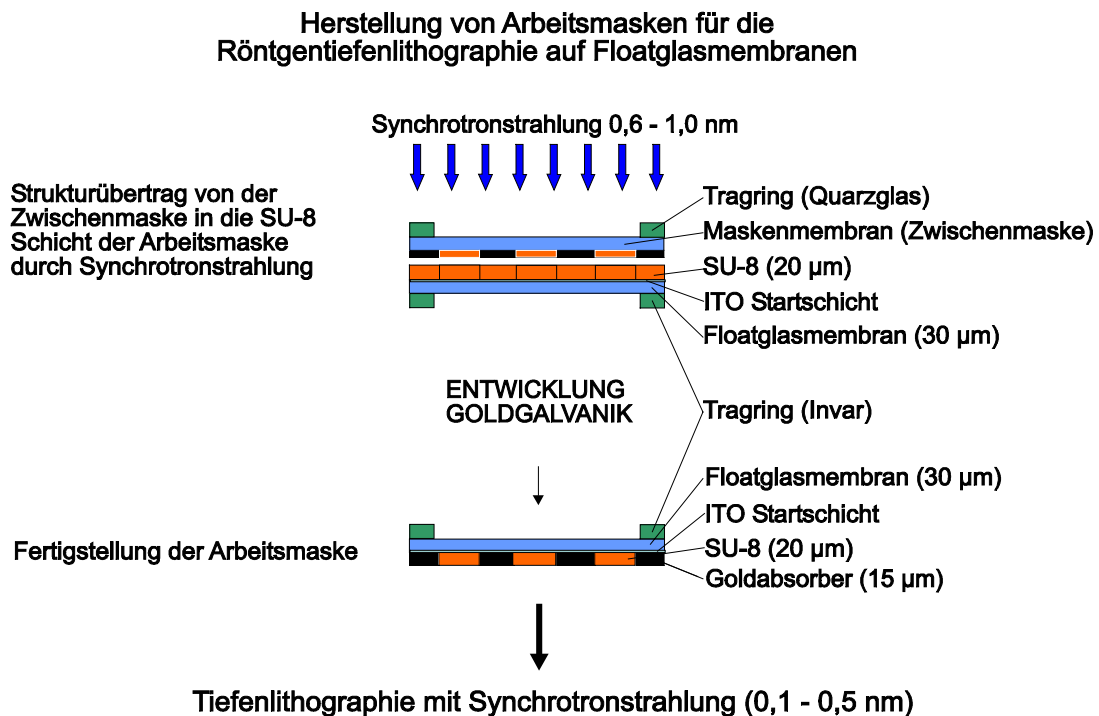


Abb. 100 Prozessschema zur Arbeitsmaskenherstellung auf Floatglas (Dünnglasmembranen)

- Die Maskenmembran wird auf einem Traging fixiert. Hierbei wird diese auf einen Quarzglasring oder auf einen Invarring aufgeklebt, da sich Invar, das aus 66 – 64 % Eisen und 34 – 36 % Nickel besteht, aufgrund seines geringen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ beim Erkalten weniger stark zusammenzieht als die Glasmembran mit $\alpha = 7,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$.
- Aufputtern einer 100 nm ITO Startschicht in einer *Leybold-Heraeus Z 400* Anlage.
- Die weiteren Prozessschritte, wie Beschichtung, Trocknung, SR-Strukturübertrag, Vernetzung sowie galvanischer Absorberaufbau erfolgen analog wie vorher beschrieben.

Die Nachteile des Floatglases sind seine geringe mechanische Stabilität und eine mäßige Röntgenbeständigkeit. Die Vorteile in Form optischer Transparenz und geringer Kosten überwiegen jedoch.

5. 2. 3 Graphit

Graphit, ein kostengünstiges, relativ leicht zu bearbeitendes Material, ist in jüngerer Zeit häufig zur Herstellung von Arbeitsmasken eingesetzt worden [Harr99]. Eine Einschränkung der Einsatzmöglichkeiten von Graphit als Maskenmaterial ergibt sich jedoch daraus, dass bei der UV-lithographischen Strukturübertragung in auf Graphitmembranen befindliche Resistschichten hohe Kantenrauheiten auftreten. Eine deutliche Verbesserung von Auflösung und Kantensteilheit ist nur durch Synchrotronstrahlung zu erreichen. Voraussetzung dafür ist der Aufbau einer Zwischenmaske. Ein entsprechender Prozess zur Herstellung einer Graphitarbeitsmaske ($250\text{ }\mu\text{m}$), unter Verwendung einer Zwischenmaske für den Strukturübertrag in eine PMMA Schicht, ist von Coane et al. 1998 [Coan98] beschrieben worden. SU-8 bietet aufgrund guter Haftung und geringer Belichtungszeiten Vorteile gegenüber PMMA.

Im Unterschied zu dem oben beschriebenen Verfahren wurde von Coane et al. 2000 [Coan00] ein Konzept zur Herstellung von Zwischen- und Arbeitsmaske auf einem Substrat entwickelt, bei dem die Autoren PMMA als Röntgenresist einsetzen. Die Arbeitsmaske wurde bei diesem Konzept auf der Rückseite der Zwischenmaske hergestellt, der Resist wurde entfernt. Im Gegensatz dazu verbleibt SU-8 bei dem hier untersuchten Konzept während der gesamten Prozessierung auf der Membran, da die geringe Kernladungszahl bezüglich der Röntgenabsorption keinen störenden Einfluss ausübt.

Abb. 101 zeigt den Prozessablauf des Verfahrens zur Maskenherstellung auf Graphitmembranen, das im folgenden näher erläutert wird:

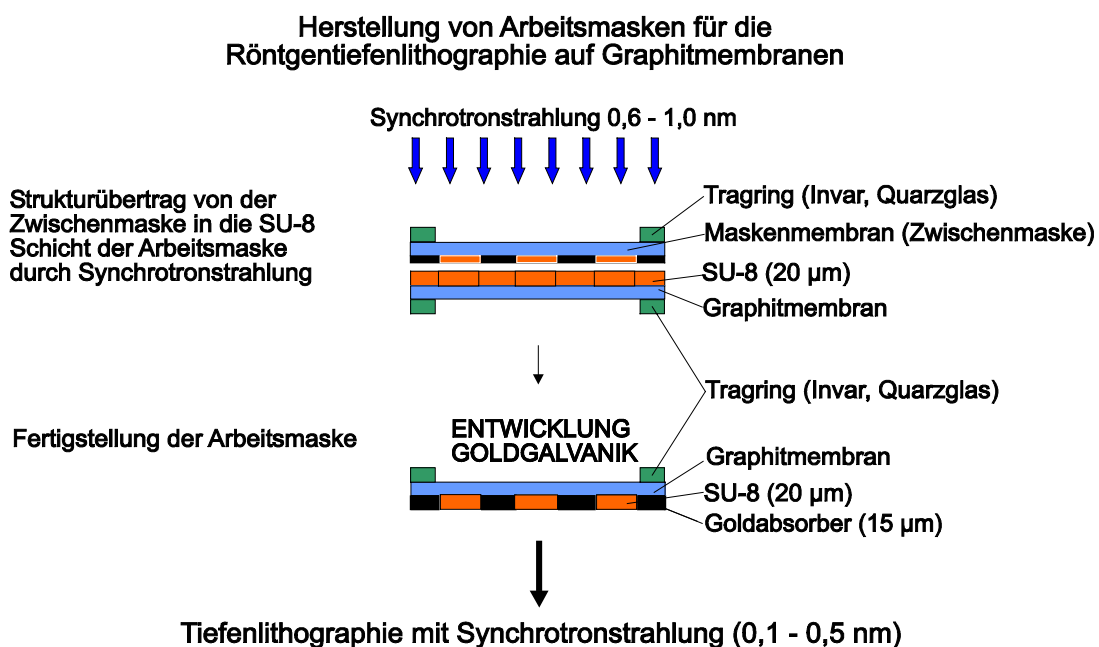


Abb.101 Prozessablauf zur Herstellung einer Graphitarbeitsmaske

- Die Graphitmembran wird bis auf die gewünschte Schichtdicke geläppt bzw. gefräst, um eine dünne, möglichst planparallele, jedoch noch ausreichend tragfähige Membran zu erhalten, deren Oberfläche ausreichende Haftungseigenschaften besitzt.

- Durch das Aufkleben der Maskenmembran auf einen Tragrings wird die Graphitmembran stabilisiert.
- Die Graphitmembran wird in einer speziellen Halterung auf einer Convac-Beschichtungsanlage mit 20 μm SU-8 beschichtet. Die Leitfähigkeit der Graphitmembran ist für die Goldgalvanik ausreichend. Dadurch entfällt das Aufputtern einer Startschicht. Es folgt die Trocknung des Resists.
- Das Umkopieren von der Zwischen- auf die Arbeitsmaske erfolgt aufgrund der höheren Strukturübertragsgenauigkeit mit SR.
- Die Arbeitsmaske wird durch Vernetzung, Entwicklung und den galvanischen Absorberaufbau fertiggestellt.

Eine wichtige Massnahme des Prozesses besteht darin, die Graphitmembran durch einen Tragrings zu stabilisieren, wobei, wie vorstehend beschrieben, die Verwendung z. B. eines Invarrings aufgrund seines geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten geeignet ist. In Abb. 102 ist der Ausschnitt einer solchen Graphitarbeitsmaske gezeigt, deren Goldabsorber eine Höhe von 12,5 μm aufweist. Durch den Resist hindurch ist aufgrund der hohen optischen Transparenz des SU-8 die Graphitmembran zu erkennen. SU-8 wurde auf der Maskenmembran belassen, da er einen vernachlässigbaren Einfluss auf den röntgentiefenlithographischen Strukturübertrag nimmt.

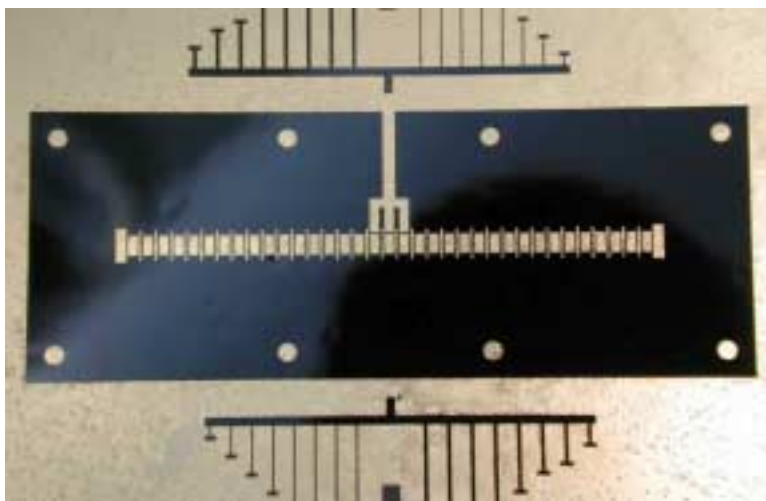


Abb. 102
Graphitarbeitsmaske zur
Fertigung eines 90 GHz
Linearbeschleunigers,
Goldabsorberhöhe 12,5 μm

6. 2. 3. 1 Kontrolle der Übertragungsgenauigkeit

Um die Übertragungsgenauigkeit sowie die Maßhaltigkeit bei der Arbeitsmaskenherstellung zu überprüfen, wurden die periodisch wiederkehrenden Strukturen der Arbeitsmaske vermessen. Dabei wurde die Lage der Strukturkanten der Arbeitsmaske mit derjenigen der Chrommaske (Kap. 6. 1. 1) verglichen. Die Vermessung mit der Koordinatenmessmaschine erfolgte analog der in Kap. 6. 1. 1. beschriebenen Vorgehensweise.

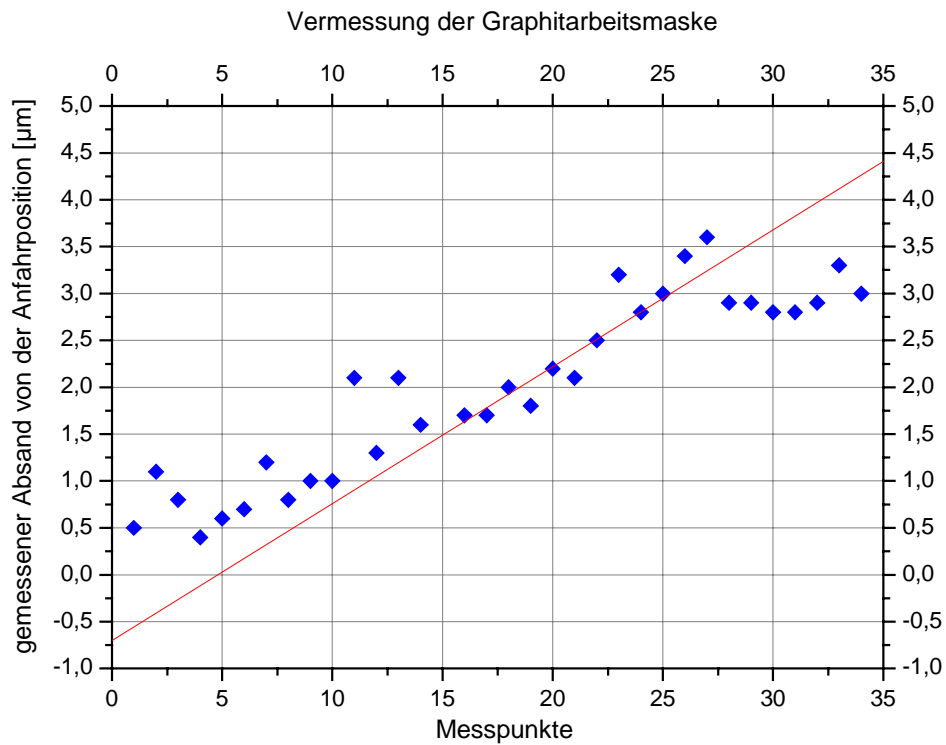


Abb. 103

Vermessung periodisch wiederkehrender Strukturkanten auf der Graphitarbeitsmaske. Die Abweichung der Messpunkte von der Sollgeraden (rot) zeigt die erreichte Strukturgenauigkeit der Maske an.

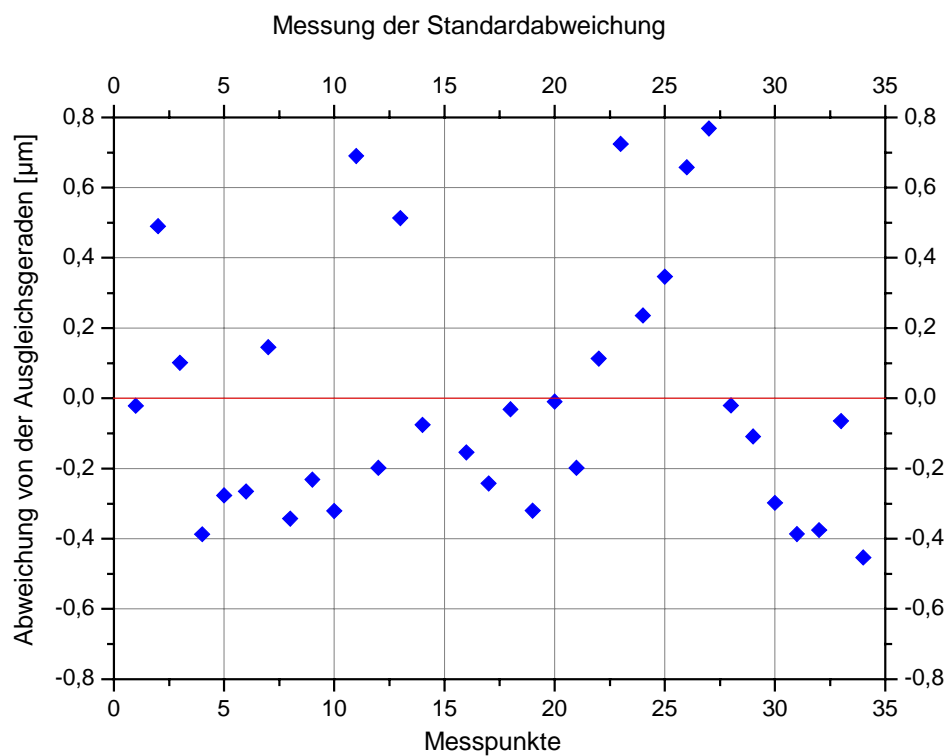


Abb.104 Abweichung der Messpunkte auf der Graphitarbeitsmaske von der Ausgleichsgeraden. Die Standardabweichung beträgt 0,36 µm.

Die Messwerte in Abb. 103 zeigen die Abweichung der vermessenen Strukturpositionen der Graphitarbeitsmaske von ihrem Sollwert. In den Aussenbereichen der Maske liegen die gemessenen Strukturpositionen bis zu $1,5\text{ }\mu\text{m}$ zu nah am Zentrum der Maske, d. h. die Graphitmaske hat sich um etwa diesen Betrag zusammengezogen. Die Graphitmembran ist nicht formstabil bezüglich der Lagegenauigkeit der Absorberstrukturen. Dieses Verhalten ist bei der Materialauswahl der Maske zu beachten, wenn eine Spezifikation von $< 2\text{ }\mu\text{m}$ an die Lagegenauigkeit des gestellt wird.

In Abb. 104 ist die Standardabweichung der Messwerte dargestellt. Hier zeigt sich ebenfalls gegenüber der Chrommaske ein stark erhöhter Wert, der aber noch für viele Anwendung in einem vertretbaren Rahmen von $0,36\text{ }\mu\text{m}$ liegt.

Der oben beschriebene Prozess beinhaltet die Herstellung einer sehr kostengünstigen und für viele Anwendungen ausreichend präzisen Arbeitsmaske für die Röntgentiefenlithographie. Für höhere Anforderungen stehen Alternativen wie Dünnglas, Siliziumnitrid, Beryllium u. a. zur Verfügung.

7. Galvanische Abscheidung von Cu-Mikrospulen

Am Beispiel der Herstellung von Cu-Mikrospulen soll der Einsatz der Galvanik als ein wesentlicher Teil der LIGA-Prozesslinie diskutiert werden. Als strukturgebender Resist wird aufgrund seiner hohen Galvanostabilität SU-8 eingesetzt, wobei hier die galvanische Auffüllung UV-belichteter SU-8 Strukturen untersucht wird.

Es gibt einige Besonderheiten, die bei der Abscheidung von Mikrostrukturen im Vergleich zur konventionellen Beschichtung von Oberflächen berücksichtigt werden müssen. Durch die Herstellung von Strukturen mit grossen Aspektverhältnissen werden sowohl an den Abscheidungsprozess, als auch an das abgeschiedene Material besondere Anforderungen gestellt.

Eine grosse Mikrostreufähigkeit des Elektrolyten verbessert die Einebnung der abgeschiedenen Schicht, wobei die Mikrostreufähigkeit eines Elektrolyten um so besser ist, je geringer die Tendenz besteht, auf kleinsten Erhebungen des Substrats keine bevorzugte Abscheidung vorzunehmen [Kana00a]. Die Fähigkeit des Elektrolyten, in gewissem Rahmen kleinste Unebenheiten des Substrats zu egalisieren, spielt bei der Abscheidung von Mikrostrukturen naturgemäß eine besondere Rolle.

Die Feldlinienkonzentration und damit die kathodische Stromdichte an Kanten und Ecken der Kathode ist um so höher, je geringer die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten ist [Kana00a]. Lokale Unterschiede in der kathodischen Stromdichte sind eine mögliche Ursache für Schichtdickenunterschiede bei den erzeugten Mikrostrukturen. Weitere Ursachen hierfür sind eine zu geringe Mikrostreufähigkeit sowie eine lokale Ionenverarmung an der Oberfläche der Strukturen bei diffusionskontrolliertem Prozess.

Bei der Herstellung von Cu-Spulen wird neben einer hohen elektrischen Leitfähigkeit der abgeschiedenen Cu-Strukturen eine geringe Oberflächenrauheit angestrebt, um eine gute Funktionalität der hergestellten Mikrospulen zu gewährleisten.

Durch einen chemischen Zusatz lässt sich sowohl die Feinkörnigkeit der Abscheidung verbessern, als auch die Neigung des schwefelsauren Kupferbads zu Dendritenwachstum deutlich verringern.

In Abb. 105 und 106 ist das Querprofil einer Cu-Spule gezeigt, die in einem schwefelsauren Kupferbad in einer 150 µm hohen SU-8 Schicht abgeformt wurde.

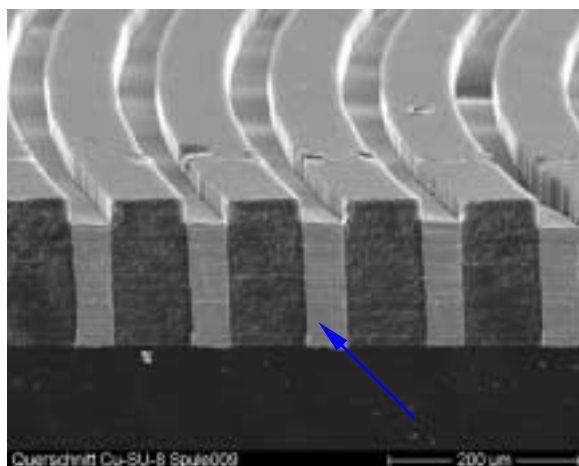


Abb. 105
Querprofil einer Cu Spule (Pfeil), die Zwischenräume der Spulenwindungen enthalten SU-8

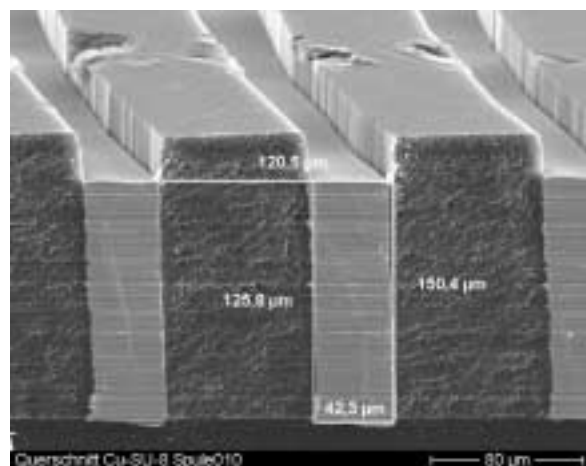
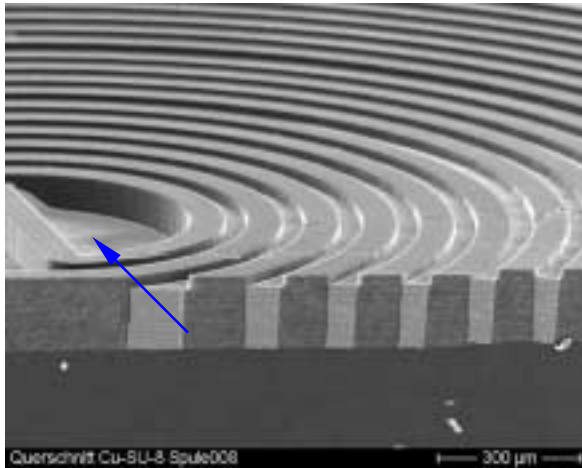


Abb. 106
Vermessung des Querprofils:
Spulenhöhe: 125,8 µm, Spulenbreite: 42,3 µm
Resisthöhe: 150,4 µm, Gesamtbreite: 120,5 µm



Die Zwischenräume der Spulenwindungen in Abb. 105 und 106 enthalten SU-8, der aufgrund seiner guten Isolareigenschaften Querströme zwischen den Windungen verhindert.

Abb. 107

Querprofil einer Cu-Spule, bei der deutlich die geringere Schichtdicke im Zentrum der Spule zu erkennen ist.

Es kommt in Bereichen schmaler Strukturen zur Abscheidung einer größeren Schichtdicke als in Bereichen größerer flächiger Ausdehnung. Dieser Effekt kann insbesondere bei breiteren Spulenwindungen zu ungleichmäßig hohen Strukturen und damit zu einer Beeinträchtigung ihrer Funktion führen.

Es ist von entscheidender Bedeutung, die Randüberhöhungen und andere Unregelmäßigkeiten bei der galvanischen Abscheidung von Cu-Mikrostrukturen gering zu halten. Um hier eine Regulierung im Sinne einer gleichmäßigeren Abscheidung zu erreichen, wurde der Einsatz einer Drehkathode in der Cu-Galvanik untersucht.

Bei hohem Aspektverhältnis ist der Stofftransport in die schmalen Spulenwindungen diffusionskontrolliert. Die rotierende Kathode verhindert die Ausbildung von Strömungsprofilen. Daraus resultiert ein verbesserter Ionentransport bis an die Oberfläche der Strukturen.

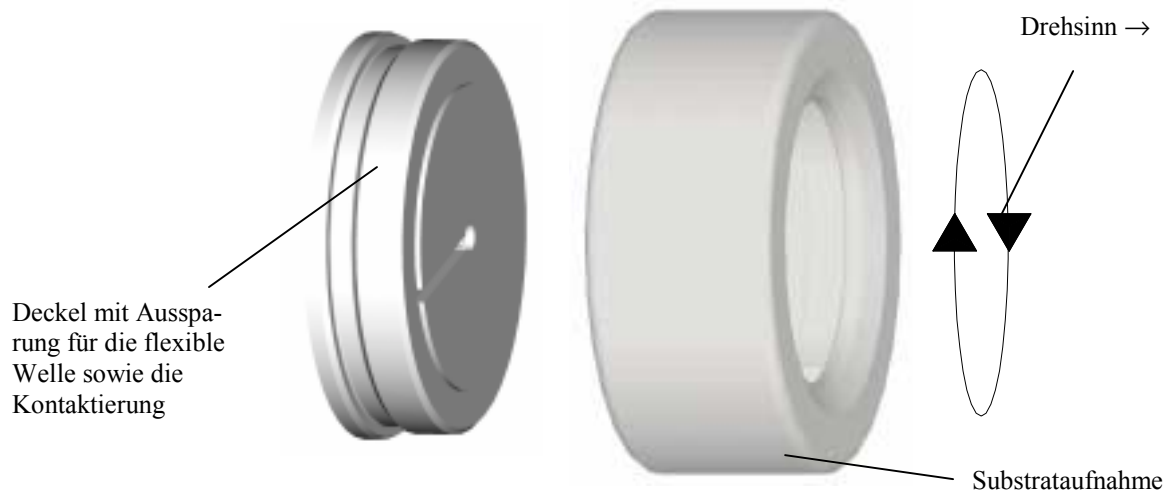


Abb. 108 Aufbau der Drehkathode [nach Zehe01]

Die Drehkathode (Abb. 108) besteht aus einer Substrataufnahme, in die das Substrat eingelegt wird, sowie einem Deckel, der die Aufnahme gegenüber dem Elektrolyten dicht abschliesst. Die Kontaktierung erfolgt durch eine flexible Welle (Abb. 23, Kap. 2), die gleichzeitig für den rotatorischen Antrieb mit dem ausserhalb des Bades befindlichen Motor verbunden ist.

7.1 Vermessung von Cu-Strukturen

Die Kontrolle der Gleichmäßigkeit des Wachstums erfolgte durch Vermessung der Randüberhöhungen an kreisrunden Strukturen mit unterschiedlichen Abständen zur Rotationsachse der Drehkathode. Die Schichtdickenmessung wurde dabei mit einem Messtaster durchgeführt, um eine genaue Schichtdickenbestimmung trotz der, durch galvanische Spannungen bedingten Durchbiegung von Struktur und Substrat, durchführen zu können. Der um die Substratdicke reduzierte Wert entspricht exakt der jeweiligen Schichtdicke.

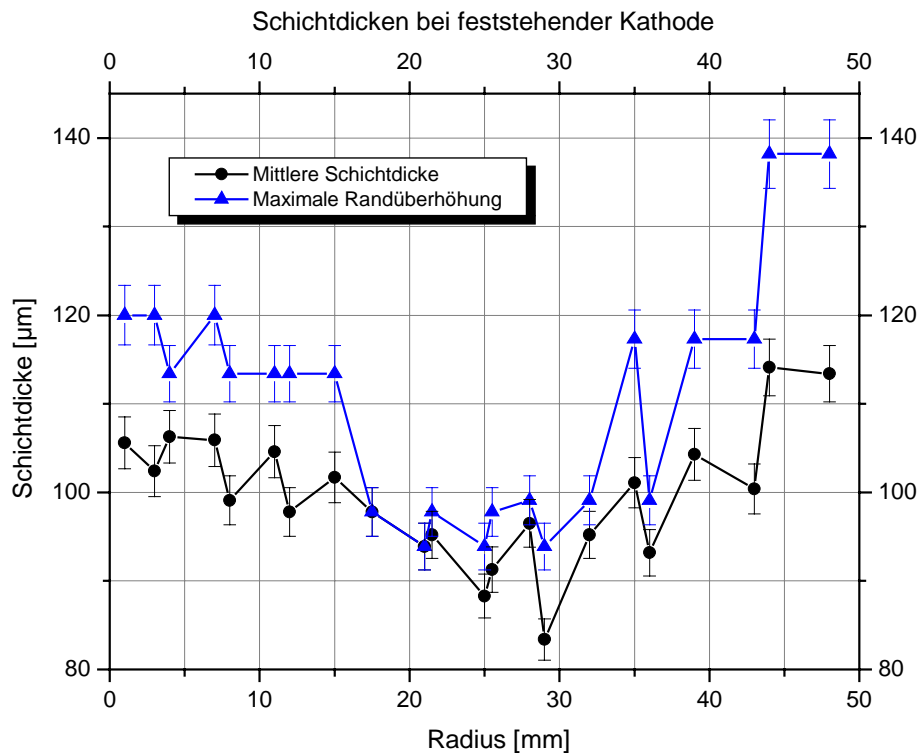


Abb. 109

Schichtdicke in Abhängigkeit des Radius (Abstand der Kreisstruktur zur Kathodendrehachse). Der Anstieg der Schichtdicke ist in einigen Bereichen besonders signifikant. Der Messfehler beträgt 2,8 %.

Abb. 109 zeigt die Auswertung der Schichtdickenmessungen, bei der eine Korrelation zwischen Galvanikschichtdicke und dem jeweiligen Abstand der Strukturen zum Zentrum der Kathode sichtbar ist. Die in Abb. 109 dargestellten Kupferstrukturen wurden mit feststehender Kathode abgeschieden.

In deutlichem Kontrast zu den ohne Drehkathode erzielten Ergebnissen steht die in Abb. 110 dargestellte Auswertung einer optimierten Abscheidung mit rotierender Drehkathode. Da es sich in beiden Fällen um die gleichen Strukturen handelt, kann demzufolge die unterschiedliche Schichtdickenverteilung in Abb. 109 und die recht gleichmäßige Verteilung in Abb. 110 auf den Einsatz der rotierenden Kathode zurückgeführt werden.

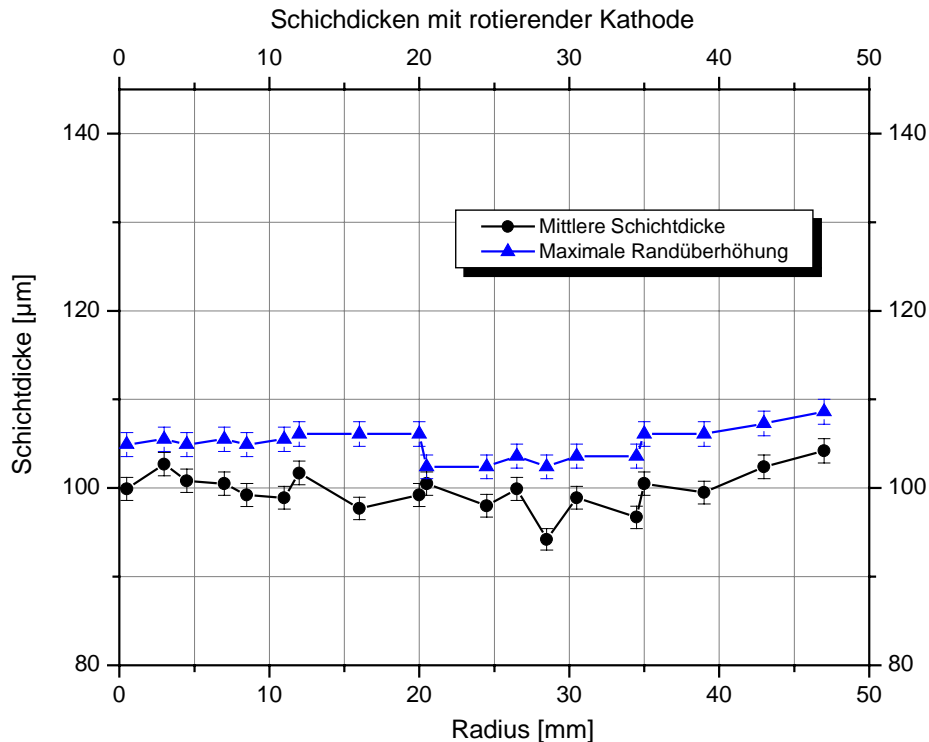


Abb.110

Schichtdicke in Abhängigkeit des Radius mit rotierender Kathode. Der Schichtdickenanstieg im Zentrum und im Randbereich der Struktur fällt deutlich geringer aus, verglichen mit der feststehenden Kathode. Der Messfehler beträgt 1,3 %.

Diskussion

Die von den geometrischen Bedingungen abhängige Stromdichteverteilung sowie die lokale Ionenverteilung im Bad sind Faktoren, die die Entstehung von Randüberhöhungen bei der Abscheidung von Cu-Mikrostrukturen entscheidend beeinflussen. Da die Geometrie der Strukturen faktisch festgelegt ist, kommt der Vorbeugung von lokal überhöhter Ionenkonzentration, bzw. der Verhinderung einer daraus resultierenden lokalen überhöhten Abscheidung, besondere Bedeutung zu.

Die Angleichung der abgeschiedenen Cu-Menge wird durch die Rotation der Kathode begünstigt, da diese die Anströmung durch den Elektrolyten so ändert, dass sich aufgrund einer gleichmässigeren Ionenkonzentration in allen Bereichen des Substrats nur eine geringfügige Mehrabscheidung von Kupfer einstellt.

Ein weiterer in diesem Zusammenhang bedeutsamer Punkt ist die Neigung schwefelsaurer Cu-Bäder zu Dendritenwachstum, das besonders in Elektrolyten mit geringer Leitfähigkeit durch ein extremes pyramidales Wachstum an Schraubenversetzungen ausgelöst wird [Kana00a]. Dieses durch ein Ansteigen der Badtemperatur begünstigtes unkontrolliertes Wachstum von Schraubenversetzungen konnte durch den Zusatz geringer Mengen einer geeigneten Chemikalie zum Elektrolyten vermindert werden.

8. Heissprägen von Mikrostrukturen

Im Rahmen der Untersuchung des Strukturübertrags bei der Abformung von Mikrostrukturen durch Heissprägen wurden die Eignung und das Verhalten unterschiedlicher Polymere anhand von Teststrukturen vermessen. Dabei wurden für die beim Heissprägeprozess durchgeführte thermisch gesteuerte Umformung Thermoplaste (Abb. 111) eingesetzt, die nicht wie Duroplaste und Elastomere eine mehr oder weniger weiträumige räumliche Vernetzung eingehen, sondern aus linearen oder verzweigten Ketten bestehen, welche sich beim Erreichen der Umformtemperatur gegeneinander verschieben lassen.

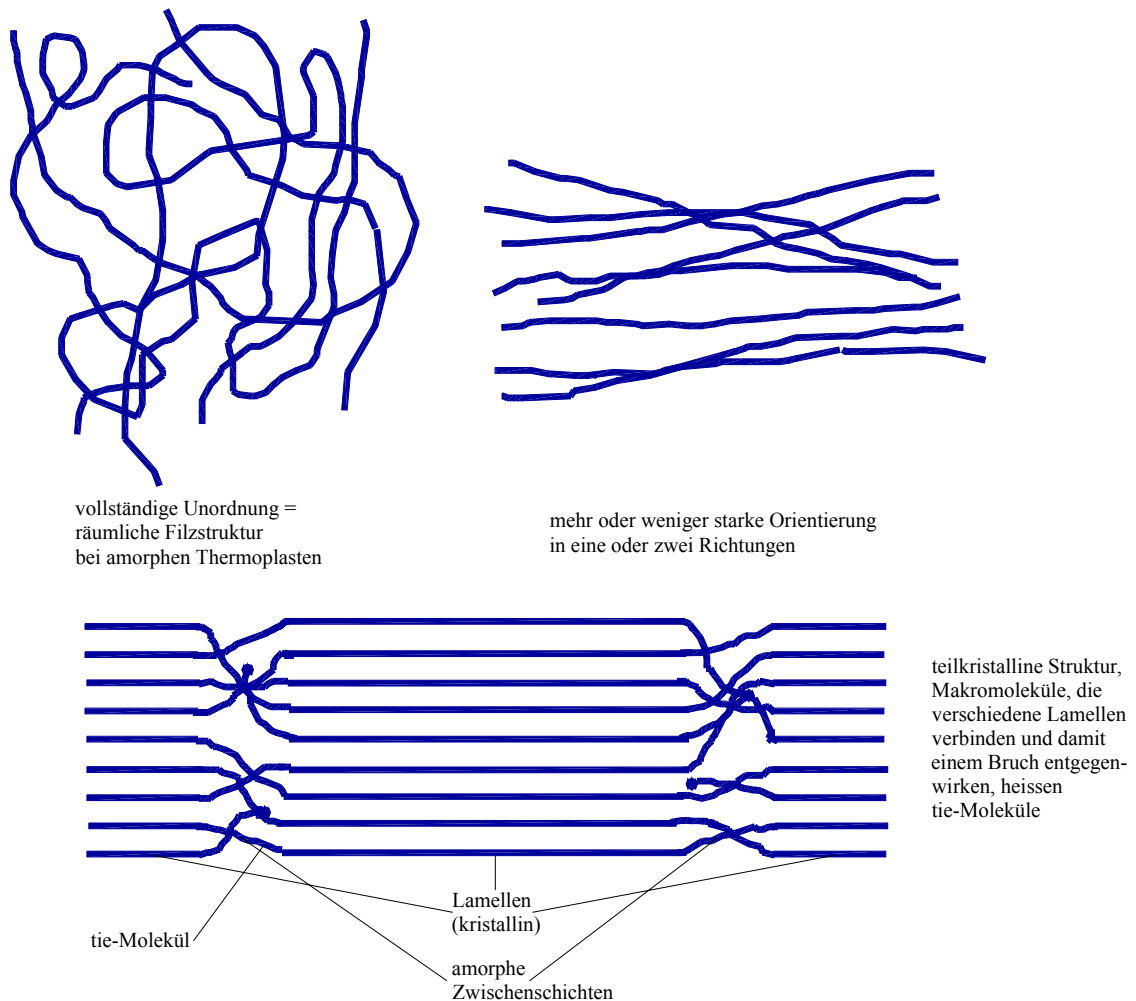


Abb. 111 Molekülanordnung von Thermoplasten [Fran96]

Es gibt drei für das Heissprägen von Thermoplasten entscheidende Temperaturbereiche, die Fliesstemperatur, die Glasübergangstemperatur und bei teilkristallinen Thermoplasten die Kristallitschmelztemperatur. Die Prägung wird bei amorphen Thermoplasten im Bereich zwischen Fließtemperatur und Glasübergangstemperatur durchgeführt. Bei teilkristallinen Thermoplasten liegt die für die Prägung relevante Umformtemperatur zwischen Fließtemperatur und Kristallitschmelztemperatur. Zu berücksichtigen ist bei den mit der Heissprägeanlage HEX03 (Jenoptik) durchgeführten Prägeversuchen die aus der Evakuierung der Probenkammer resultierende Erniedrigung des hydrostatischen Drucks auf die Umformtemperatur. Die technischen Details des Heissprägeprozesses sind unten erläutert.

8.1 Prägen von Strukturen in unterschiedliche Polymere

Die Untersuchungen zur Eignung unterschiedlicher Thermoplaste für das Heissprägen erfolgte mit einem Ni-Formeinsatz, dessen Durchmesser auf der Strukturseite 72 mm und dessen Strukturhöhe 110 μm beträgt. Das Prägegut wies bei allen Versuchen eine Kantenlänge von 148 mm x 148 mm auf. Die Dicke der geprägten Materialien, die Prägetemperaturen sowie eine Beurteilung der Eignung der Thermoplaste für die Abformung von Mikrostrukturen sind in Tab. 10 aufgeführt.

Thermoplast	T_W [°C]	F_{Pr} [kN]	Eignung	Abformtreue	Materialdicke μm
PE-HD	130	100	--	Vollständige Strukturabformung nur bei Entformungstemperatur nahe Raumtemperatur erreichbar	100
POM	160 - 180	200	++	Bei $T_W = 180$ °C und $F_{Pr} = 200$ kN ist die Restschichtdicke von 30 μm für die Entformung ohne Substrat zu dünn	1000
PMMA-XT	150 - 180	100	+	Versuchsmaterial beginnt bei $T_W > 170$ °C außerhalb des Prägebereiches deutlich zu schrumpfen.	500
PMMA-VOS	180 - 190	100	+	Material ist sehr spröde, vereinzelt Risse in den Struktur erhöhungen, Abformtreue ist besser als beim PMMA-XT	500
PC	170 - 180	200	-	Teststrukturen intakt, Materialschrumpfung in einer Vorzugsrichtung	250, 500
PET	110 - 120	200	+	Probe ist außerhalb des Prägebereiches stark wellig, starke Materialschrumpfung	500
SB weiß, glasklar	120 - 150	110, 200	-	Bei beiden Materialausführungen treten am Strukturgrund vereinzelt fadenförmige Materialablösungen auf, der Bereich der Abformung ist eben	250, 300
SU-8 unvernetzt	50 - 70	100	-	Strukturoberfläche z. T. uneben durch am Formeinsatz anhaftende Materialrückstände	100

Tab. 10 Eignung der untersuchten Thermoplaste für das Heissprägen, Angabe geeigneter Umformtemperaturen T_W , Prägekraft F_{Pr}

- ++ Kein Verzug oder Schrumpfung der Folie, Strukturen intakt
- + Strukturen intakt
- Probe im Prägebereich uneben oder Strukturen beschädigt
- Probe im Prägebereich stark wellig

Die Mehrzahl der in Tab. 10 untersuchten Thermoplaste beginnt bereits innerhalb des Warmformbereichs in Längsrichtung zu schrumpfen, wobei POM und PMMA-XT bei Temperaturen kleiner als 170 °C kaum schrumpfen. Das, bei der Abformung von verstreckten Folien, beim Eintreten der Umformtemperatur einsetzende Relaxieren, führt zudem zu Verzerrungen. Die untersuchten PE-HD und PC- Proben zeigten aus diesem Grund nach der Abformung eine wellige Oberfläche. Eine Möglichkeit, die im Thermoplasten eingefrorenen Spannungen abzubauen ist, vor dem eigentlichen Prägen einen Temperschritt unter Formzwang durchzuführen, der zum Abbau der Vorzugsorientierungen des Thermoplasten führt. Bei PMMA-VOS und SB traten infolge des Entformvorgangs Strukturdefekte auf, die durch Formstoff verursacht wurden, der sich nicht vollständig vom Prägewerkzeug gelöst hatte. SB ist außerdem aufgrund von schichtförmigen Materialablösungen im Bereich geprägter Strukturen für den Heissprägeprozess weniger geeignet. Unvernetzter, thermoplastischer SU-8 wurde ebenfalls für die Umformung im Heissprägeprozess eingesetzt, wobei zu berücksichtigen war, dass SU-8 bei Temperaturen oberhalb von 130 °C thermisch vernetzt und zum Duroplasten wird. Eine

erfolgreiche Prägung von Mikrostrukturen war möglich, wobei jedoch Materialrückstände am Formeinsatz verblieben, so dass Unebenheiten der Strukturoberfläche auftraten.

8.2 Untersuchungen zur Strukturübertragungsgenauigkeit

Die Strukturübertragungsgenauigkeit wird beim Heissprägeprozess vorrangig durch Schrumpfung und eine primär bestehende Textur der Polymere beeinträchtigt. Die Abweichung bzw. der thermoplastspezifische Schwund beim Abformprozess ist mit großer Genauigkeit reproduzierbar, was in einem entsprechenden Vorhalt beim Design des Formeinsatzes berücksichtigt werden kann.

Zur Vermessung wurde ein Laserscanmikroskop eingesetzt, das die Vermessung einzelner vertikaler Profilschnitte des Höhenprofils von Mikrostrukturen ermöglicht, die dann durch ein Bildverarbeitungsprogramm zu einer 3D-Struktur zusammengesetzt werden. Bei der Aufzeichnung wird die Probe im Fokus eines lateral in x- und y- Richtung ausgelenkten Messstrahls zeilenweise Punkt für Punkt abgetastet. Vom reflektierten Laserlicht wird ein Teil ausgekoppelt und mit einem Detektor ausgewertet. Strukturturen von bis zu 500 μm können mit einem Messdurchlauf abgetastet werden. Der erfassbare laterale Bereich liegt bei 500 x 500 μm . Für den Scanvorgang lassen sich die Wellenlängen 488 nm, 514 nm und 633 nm wahlweise einzeln schalten oder es wird die gebündelte Energie von 2 oder 3 Lasern eingesetzt.

Die Vermessung eines in PMMA-XT geprägten Rings und dessen Vergleich mit der CAD-Struktur ergibt eine im oberen Bereich der Struktur stärker ausgeprägte Schrumpfung als am Fuss der Struktur, was sich in einer leichten Schrägstellung der Seitenwände äußert (Abb.112).

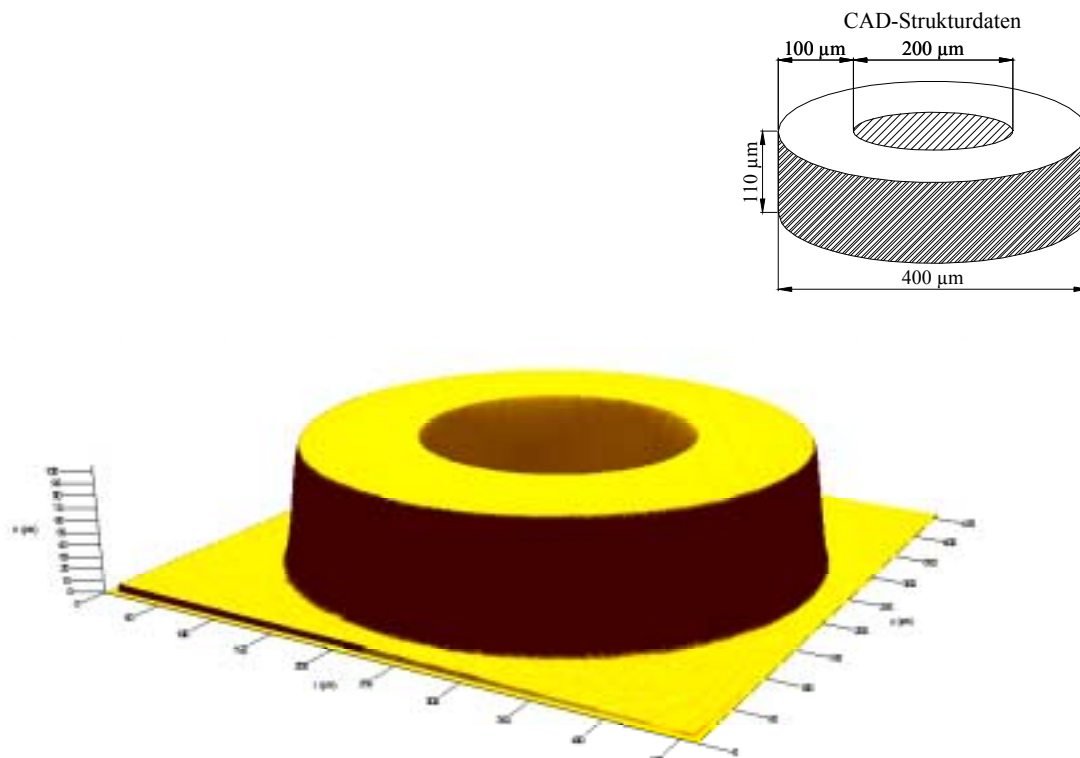


Abb. 112

Seitenansicht einer 110 μm hohen Ringstruktur, die gegenüber den CAD Daten einen deutlichen Verlust an Übertragungsgenauigkeit aufweist, dessen überwiegender Anteil auf die beim Heissprägeprozess auftretende Schrumpfung zurückzuführen ist.

Abb. 113 zeigt die Aufsicht auf die Ringstruktur, bei der sich die glatte Oberfläche des Rings gegen den, durch die Oberflächenrauheit des Formeinsatzes bedingte Rauheit des Untergrunds

abhebt. Auch die Ausprägung von Riefen (Abb. 115) auf der Innenseite der Struktur sind auf die Oberflächenrauheit des Formeinsatzes zurückzuführen.

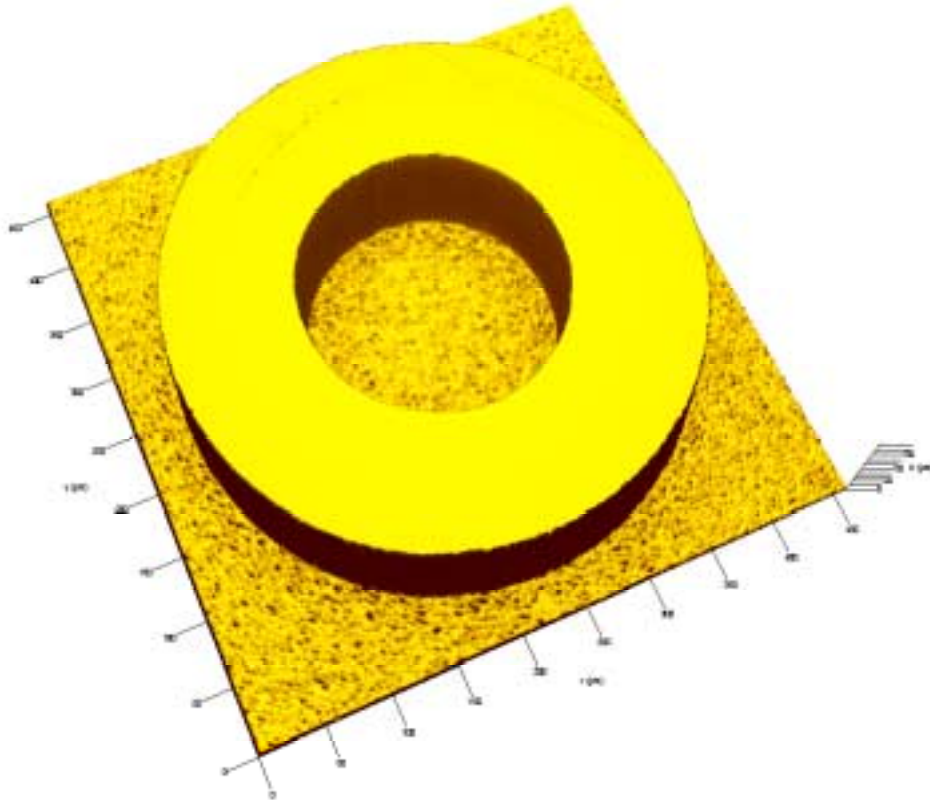


Abb. 113 Aufsicht auf eine Ringstruktur, Material PMMA-XT

Die Untersuchung der Strukturflanken sowie der Oberflächenbeschaffenheit der Strukturen erfolgte am REM (Abb. 114 – 117).

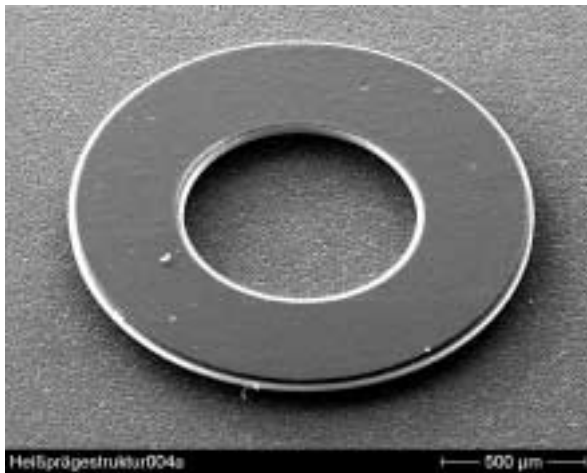


Abb. 114 PMMA Ring,
Strukturhöhe 110 µm

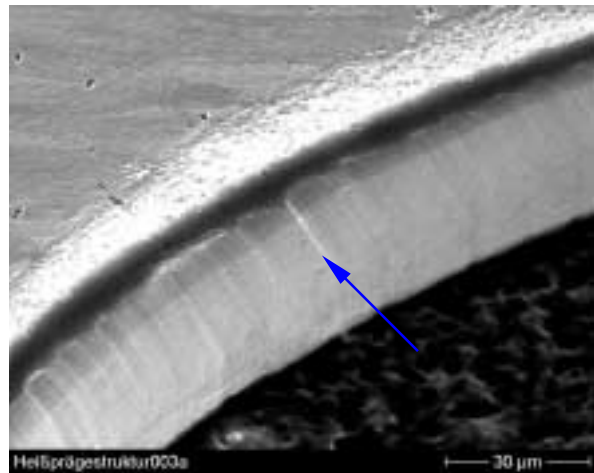


Abb. 115 Die Strukturflanke im Innern
des Rings zeigt deutliche Spuren des
Prägevorgangs (Pfeil).

Die in Abb. 114 und 115 dargestellten PMMA-Strukturen wurden bei einer Prägekraft von 20 kN und einer Umformtemperatur von 160 °C erzeugt. Deutlich ist in der am Untergrund verbleibenden Restschicht die Oberflächenrauheit des Ni-Formeinsatzes zu erkennen.

Die Detailaufnahme (Abb. 115) zeigt Riefen auf der Strukturflanke der Ringinnenseite, die ebenfalls auf die Oberflächenrauheit des Formeinsatzes zurückzuführen sind.

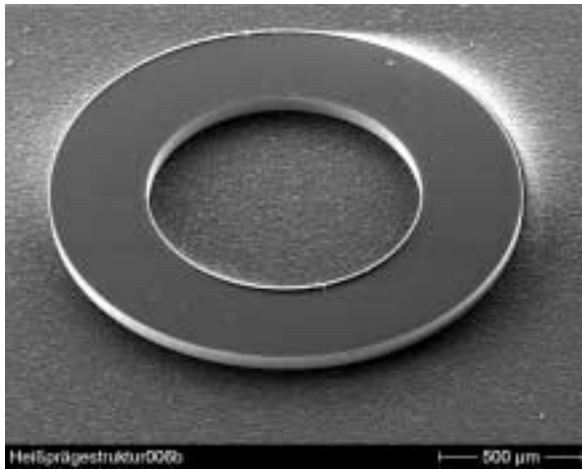


Abb.116 PMMA Ring,
Strukturhöhe 110 µm

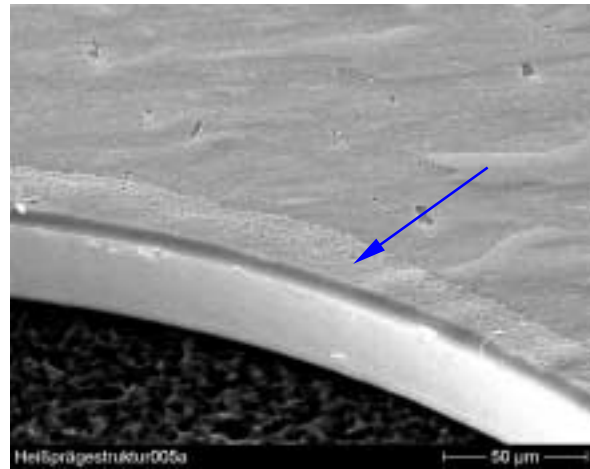


Abb. 117 Die Strukturoberfläche im Randbereich
der inneren Strukturflanke des Rings
weist einen Saum auf (Pfeil).

Abb. 116 zeigt einen weiteren PMMA Ring, wobei der Saum im Randbereich der inneren Strukturflanke des Rings in Abb. 117 durch verdrängtes Material während des Prägevorgangs hervorgerufen wird. Allerdings führt dieser Randsaum zu keinen messbaren Höhenunterschieden. Die leichte Verrundung der oberen Strukturkante wird auf die, in diesem Bereich aus geometrischen Gründen, stärkere Wirksamkeit der Schrumpfung zurückgeführt.

Diskussion

Die abgeformten Oberflächen entsprachen in ihrer Qualität, wie in Abb. 113 deutlich zu erkennen ist, der des Formwerkzeugs. Bei Versuchen mit zu geringer Umformtemperatur blieb die Prägung in einigen Bereichen unvollständig. Die bei Raumtemperatur durchgeführten Prägeversuche ergaben selbst bei der Verwendung von teilkristallinem Polyethylen keine befriedigenden Ergebnisse.

Die lateralen Strukturveränderungen sind auf deutliche Unterschiede der Längenausdehnungskoeffizienten des Formwerkzeugs und der Thermoplaste zurückzuführen. Beim Entformen werden thermische Spannungen freigesetzt.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Das Hauptziel der Arbeit bestand in den Untersuchungen zur Integration des relativ neuen Resistmaterials SU-8 in die Prozesslinie des LIGA-Verfahrens mit Synchrotronstrahlung. Neben der galvanischen Abformung und dem Heissprägen beinhaltete dies vor allen Dingen die systematische Untersuchung von SU-8 hinsichtlich der Belichtungsparameter sowie die Charakterisierung des kritischen Prozessfensters in der Röntgentiefenlithographie und der Maskenherstellung.

Zum ersten Mal wurde bei dem Einsatz des SU-8 als Resist für die Röntgentiefenlithographie der Einfluss der SR-Strahlung systematisch beschrieben. Hierzu wurde der Vergleich mit der UV-Belichtung herangezogen, wobei die wesentlichen Unterschiede in der Anzahl, der Verteilung, sowie in der Art der Freisetzung der katalytischen Protonen liegen. Der Verlauf der Bestrahlungsreaktion lässt keinen anderen Schluss zu, als dass die Vernetzungsreaktion des SU-8 über einen diffusionskontrollierten Mechanismus verläuft. Der entscheidende Punkt bei der SR-Belichtung des SU-8 ist die Freisetzung von Protonen durch Sekundärelektronen, so dass hier nicht die Anzahl der durch direkte SR-Strahlung freigesetzten Protonen von Bedeutung ist sondern Anzahl und Verteilung der in Sekundärprozessen freigesetzten Protonen. Es konnte anhand der Ergebnisse der Belichtungsversuche gezeigt werden, dass die Mechanismen der Vernetzungsreaktion des SU-8 sowohl bei der UV- als auch bei der SR Belichtung dem gleichen Reaktionspfad folgen.

Anhand von Vergleichen mit dem Standardresist PMMA sowie mit der UV-Belichtung des SU-8 liess sich zeigen, dass der Effekt der Photoabsorption aufgrund der geringen Anzahl der absorbierten Photonen für die Funktion des SU-8 als Resist in der Röntgentiefenlithographie nicht entscheidend ist. Der Anteil der durch direkte Bestrahlung freigesetzten Protonen, sowohl aus dem Epoxydharz, als auch ausgelöst durch den strahlungsbedingten Zerfall der PAK, ist nicht ausreichend, um einen der UV-Belichtung vergleichbaren Vernetzungsgrad hervorzurufen. Es wurde damit gezeigt, dass die Entstehung von Protonen, die die Vernetzungsreaktion katalysieren, bei der SR nach einem anderen Mechanismus als bei der durch UV-Belichtung ausgelösten Photoreaktion verläuft. Die kationische Polymerisation hingegen ist Bestandteil beider Mechanismen.

Der Vergleich der Absorptionskoeffizienten zwischen dem Standardresist PMMA und SU-8 ergab, dass der Absorptionskoeffizient des SU-8 oberhalb von 2,4 keV, bedingt durch die Absorption der K-Schale des S und die Absorption der L-Schalen des Sb, grösser ist als der Absorptionskoeffizient des PMMA.

Daraus folgt, dass aufgrund des grösseren Absorptionskoeffizienten des SU-8 bei gleicher Belichtungszeit mehr Strahlung absorbiert werden kann als beim PMMA, was allein jedoch nicht ausreicht, um die im Vergleich mit dem SU-8 um 2 Zehnerpotenzen höhere Dosis zu erklären, die für die Belichtung des PMMA benötigt wird. Ein weiterer, für die Funktion des SU-8 als Röntgenresist wichtiger Effekt, ist die Freisetzung von Sekundärelektronen, die zu einem Zerfall der PAK und damit zur Freisetzung von katalytisch wirksamen Protonen führt. Die damit erfolgende chemische Verstärkung erklärt die hohe Empfindlichkeit des SU-8.

Die Fluoreszenz ist für die Auslösung der Vernetzungsreaktion des SU-8 von untergeordneter Bedeutung, da sie nur in vergleichsweise geringem Umfang wirksam wird. So geht nur von den SU-8 Bestandteilen Sb und S eine nennenswerte Fluoreszenzwahrscheinlichkeit aus.

Die Wirkung des Restlösungsmittelgehalts liess sich nur im Zusammenhang mit der Belichtungs-dosis untersuchen, da der bei der Vernetzung des SU-8 auftretende Käfigeffekt eine Transport und Beweglichkeit der Moleküle einschränkende Wirkung hat, die sowohl mit der Belichtungs-dosis als auch mit dem Restlösungsmittelgehalt im Zusammenhang steht. Dabei

zeigte sich, dass gut nutzbare Mikrostrukturen bei einer Tiefendosis im Bereich von etwa 20 J/cm³ und einem RLG von ca. 4 – 5 % Gew. erreicht werden.

Zur Herstellung einer kostengünstigen, hochpräzisen Arbeitsmaske wurde ein Prozess auf einer Glaskohlenstoffmembran entwickelt. Der entscheidende Vorteil dieses Prozesses liegt in der Herstellung von Zwischen- und Arbeitsmaske auf einer Membran.

Die Optimierung der Abscheidung von Cu-Mikrostrukturen wurde durch den Einsatz einer rotierenden Kathode vorangetrieben. Dies ermöglicht, wie gezeigt werden konnte, eine deutliche Verringerung der im Randbereich von Mikrostrukturen auftretenden Randüberhöhung.

Eine im Rahmen des LIGA-Verfahrens übliche Vervielfältigungsmethode, das Heissprägeverfahren, wurde im Hinblick auf die Optimierung der Prozessparameter bei unterschiedlichen Thermoplasten untersucht.

Insgesamt zeigt sich somit, dass SU-8 auch in der Röntgentiefenlithographie ein Resistmaterial darstellt, das im Vergleich mit PMMA vor allem zu wesentlich kürzeren Belichtungszeiten führt und aufgrund seiner Beständigkeit und Härte nach der Vernetzung auch für die Direktherstellung von Mikrobauteilen mittels SR einsetzbar ist.

10. Quellennachweis

- [Abel96] S. Abel: Charakterisierung von Materialien zur Fertigung elektromagnetischer Mikroaktoren in der LIGA Technik, Diss. Universität Kaiserslautern (1996)
- [Ache00] S. Achenbach, F. J. Pantenburg, J. Mohr: Optimierung der Prozeßbedingungen zur Herstellung von Mikrostrukturen durch ultratiefe Röntgenlithographie (UDXRL), FZKA 6576 (2000)
- [Beck82] E. W. Becker, H. Betz, W. Ehrfeld, W. Glashauser, A. Heuberger, H. J. Michel, D. Münchmeyer, S. Pongratz, R. V. Siemens: Naturwissenschaften 69 (1982), S. 520-523
- [Bogd00] A. L. Bogdanov: Use of SU-8 Negativ Photoresist for Optical Mask Manufacturing, Proceedings of SPIE Vol. 3999 (2000), pp. 1215 - 1225
- [Chem4.0] ChemSketch 4.0 Molekülbauprogramm
- [Coan98] P. Coane, R. Giasolli, F. De Carlo, D.C. Mancini, Y. Desta, J. Göttert: Graphite-based X-ray masks for deep and ultradeep x-ray lithography, J. Vac. Sci. Technol. B. 16, 6 (1998)
- [Coan00] P. Coane, R. Giasolli, S. Ledger, K. Lian, Z. Ling, J. Göttert: Fabrication of HARM structures by deep-x-ray lithography using graphite mask technology, Microsystem Technologies 6 (2000), pp. 94-98
- [Crem01] C. Cremers, F. Bourmane, L. Singleton, R. Schenk: SU-8 as a resist material for deep x-ray lithography, Microsystem Technologies 7 (2001), pp. 11-16
- [Criv99] J.V. Crivello: Journal of Polymer Science Part A, Vol. 37 (1999), pp. 4241 - 4254
- [Damm93] R. Dammel: Diazonaphthoquinone-based Resists, SPIE Optical Engineering Press, Vol. TT 11, Washington USA, (1993)
- [Deck90] C. Decker, K. Moussa: Makromol. Chem 191 (1990), p. 963
- [Dent00] P. M. Dentinger: Removal of SU-8 Photoresist for thick film applications I: wet techniques, <http://daytona.ca.sandia.gov/LIGA/> (2000)
- [Dent00a] P. M. Dentinger: Removal of SU-8 Photoresist for thick film applications II: dry techniques, <http://daytona.ca.sandia.gov/LIGA/> (2000)
- [Dest01] Y. M. Desta, J. Göttert, J. Linke, G. Aigeldinger, M. C. Murphy, P. Coane: Graphite Membrane X-ray Masks for Rapid and Inexpensive Prototyping of LIGA Structures, Fourth International Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology, Baden Baden, Germany (2001), pp. 29-30
- [Domi98] Domininghaus: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, Springer Berlin (1998), S. 1112
- [Düb84] R. Dübgen, G. Popp: Z. Werkstoff. 15 (1984), S. 331
- [Edwa85] D.F. Edwards: Handbook of Optical Constants of Solids [1], ed. by E.D. Palik Academic Press, New York (1985), pp. 547-569
- [Ehrf95] W. Ehrfeld, H. Lehr: Deep x-ray lithography for the production of three-dimensional microstructures from metals, polymers and ceramics, Radiat. Phys. Chem. Vol. 45, No. 3 (1995), pp. 349-365
- [Ehrf02] W. Ehrfeld Hrsg., Handbuch der Mikrotechnik, Hanser (2002)
- [Ento99] Enthone-OMI: Badbeschreibung des BDT200 Goldelektrolyten (1999)
- [Fath00] A. Fath, W. Laskopf, K. Bade, W. Bacher: Entwicklung von Formeinsätzen aus Nickel-Eisenlegierungen für die Abformung von Mikrostrukturen aus Hochleistungskunststoffen, Galvanotechnik 91 Nr. 6 (2000), S. 1690 - 1697

- [Fath00a] A. Fath, W. Laskopf, K. Bade, W. Bacher: Electroplated nanocrystalline nickel-iron alloys as a new powerful material for microstructured molding tools, *Electrochemical Soc. Proc.* Vol. 19, (2000) pp. 7 - 16
- [Fath01] A. Fath, W. Leskopf, Frank Winkler, K. Bade: Eigenspannungen gezielt Einstellen, Einfluss des Schwefelgehalts auf den Eigenspannungszustand in Nickel-Eisen Schichten, *Galvanotechnik* Jahrg. 55, 3 (2001), S. 31-35
- [Feie96] G. Feiertag Diss: Röntgentiefenlithographische Mikrostrukturfertigung: Genauigkeit der Abbildung und Strukturierung durch Schrägbelichtung, *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 9* Nr. 242, VDI Verlag, Düsseldorf (1996)
- [Fran96] Adolf Frank: *Kunststoff Kompendium*, Vogel Fachbuch, 4. Auflage (1996)
- [Ghic82] Offenlegungsschrift, Ger. 3039110 (1982), Siemens AG, Invs., G. V. Ghica, W. Glashauser: C. A. 97 P47167e (1982)
- [Gmel76] Gmelin: *Handbuch der Anorganischen Chemie*, System Nummer 46, Zinn Teil C4 Verbindungen, Springer Verlag (1976), S. 114 - 115
- [Grün57] A. E. Grün: *Z. Naturforschung* 12a, 89 (1957)
- [Harr99] C. Harris, Y. Desta, K.W. Kelly, G. Calderon: Inexpensive, quickly producible x-ray mask for LIGA, *Microsystem Technologies* 5 (1999), pp. 189 –193
- [Herm02] Matthias Herrmann, Diplomarbeit: Mikroprägen unter Auswahl geeigneter Kunststoffe mit der Mikroprägemaschine der Fa. JENOPTIK, IFMT, TU-Berlin (2002)
- [Hess87] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Stuttgart (1987)
- [Hibi00] K. Hibino, Y. Kimura: Epoxy resin particles. I. Spontaneous particle formation by the polymerisation reaction of epoxy resin in a stationary system using polyethers as organic media, *Colloid Polym. Sci.* 278 (2000), pp. 565 – 570
- [Hubb88] J.H. Hubbel, E.B. Salomon, J.H. Scofield: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 38, 1 (1988)
- [Ito99] H. Ito: Chemically amplified resists: Past, present, and future, *SPIE Vol.* 3678 (1999), pp.2-12
- [Jian01] Le Jian, Y. M. Desta, J. Göttert: Multi Level Microstructures and Mold Inserts Fabricated with Planar and Oblique X-ray Lithographie of SU-8 Negative Photoresist, *SPIE Vol.* 4557 (2001), pp. 69 - 76
- [Kana00]: Kanani: *Kupferschichten*, Lenze Verlag, Bad Saulgau, (2000).
- [Kana00a]: Kanani: *Galvanotechnik*. Hanser Verlag, (2000).
- [Krin83] S. Krinsky, M.L.Pearlman, R.E. Watson: *Handbook on Synchrotron Radiation*, North Holland Publishing Company, New York, Vol. 1a (1983)
- [Kupk98] R. K. Kupka, S. Megtert, M. Roulliay, F. Bouamrane: Transparent masks for aligned deep X-ray lithographie/LIGA: low-cost well-performing alternative using glass membranes, *SPIE Vol.* 3512 (1998)
- [Kupk99] P. K. Kupka, F. Bouamrane, M. Roullai, S. Megtert: *SPIE Vol.* 3680 (1999), pp. 508-517
- [Ling00] Z. G. Ling, K. Lian, L. Jian: *SPIE Vol.* 3999 (2000), pp. 1019 - 1027
- [Lore98] H. Lorenz: *Nouvelles Technologies de Microstructuration de Type UV-LIGA et Fabrication de composants*, *Micromechaniques Diss.* (1998)
- [Lore98a] H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrni, J. Brugger, P. Vettiger, P. Renaud: High-aspect-ratio, ultrathick, negative-tone near-UV photoresist and its applications for MEMS, Sensors and Actuators A64 (1998), pp. 33-39
- [Lunk90] K. Lunkwitz: *Technologie der Strahlenchemie von Polymeren*, A. Heger (Ed.), Akademie-Verlag Berlin (1990)

- [Mado97] M. J. Madou: Fundamentals of Microfabrication, CRC Press, New York (1997)
- [Male98] C. Kahn Malek: Mask prototyping for ultra-deep x-ray lithographie: preliminary studies for mask blanks and high-aspect-ratio absorber patterns, SPIE Vol. 3512 (1998), pp. 277 - 285
- [May88] C. A. May: Epoxy Resins Chemistry and Technology (1988), p.1092
- [Micr01] MicroChemCorp: 1254 Chestnut Street Newton, MA 02464-1418 Material Safety Data Sheet (2001)
- [Mohr00] J. Mohr, S. Achenbach, M. Börner, F. J. Pantenburg, V. Saile: Röntgentiefenlithographie an ANKA, Nachrichten-Forschungszentrum Karlsruhe, Jahrg. 32, 4 (2000), S. 333-340
- [Nopp94] M. Nopper: Abscheidung von Nickel-Eisen-Legierungen in Mikrostrukturen, Diplomarbeit, Fachhochschule Aalen, (1994)
- [Pats02] G. P. Patsis, N. Glezos: Probabilistic gel formation theory in negative tone chemically amplified resists used in optical and electron beam lithography, J. Vac. Sci. Technol. B 20, 4 Jul./Aug. (2002)
- [Roar89] R. Roark, W. Young: Roark's Formulas for Stress and Strain, McGraw-Hill, 6th Ed., (1998)
- [Römp99] Römp: Lexikon Chemie - Version 2.0, Stuttgart / New York, Georg Thieme Verlag (1999)
- [Schm96a] O. Schmalz, M. Hess, R. Kosfeld: Structural changes in poly(methyl methacrylate) during deep-etch X-ray synchrotron radiation lithography, Part I-III, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 239 (1996), pp.63-106
- [Schm96] A. Schmidt Diss: Röntgentiefenlithographische Mikrostrukturfertigung: Elektroneninduzierte Sekundäreffekte und Mehrfachbelichtungsprozess, IMM (1996)
- [Schm95] M. Schmidt, W. Ehrfeld, H. Lehr: Röntgentiefenlithographie-LIGA-Technik, VDI Berichte, Nr. 1243, (1995)
- [Schm02] M. Schmidt: Persönliche mündliche Mitteilungen (2001 – 2003)
- [Shaw01] M. Shaw, D. Nawrocki, R. Hurditch, D. Johnson: Improving the process capability of SU-8, Part I, HARMST Baden Baden (2001), p. 69
- [Shew98] B. Y. Shew, Y. Cheng, W. P. Shih, M. Lu, M. H. Lee: High precision, low cost mask for deep X-ray lithographie, Microsystem Technologies 4 (1998), pp. 66 - 69
- [Sing01] L. Singleton, M. Kufner, S. Megtert: Consideration for Deep X-ray Lithography with the SU-8 Resist, Journal of Photopolymer Science and Technology Vol. 14, 4 (2001) pp. 649-656
- [SYLI93] G. Feiertag, A. Schmidt: Programmpaket SYLI, IMM (1993-1995)
- [Vest99] R. K. Vestergaard, S. Bouwastra: Removeable SU-8 mould with small feature size for electroplating compliant metal micro actuators, Technical Digest-Transducers 99 (1999), p. 480
- [Xray96] X-ray Data Booklet, Center for X-ray optics, Lawrence Berkeley Laboratory (1996)
- [Zang98] J. Zanghellini, A. El-Kholi, J. Mohr: Das Entwicklungsverhalten komplexer LIGA-Mikrostrukturen, FZKA 6114 (1998)
- [Zhan02] Y. Zhang, T. Katoh, D. Amano: Deep lithography with a low energy synchrotron source: fabrication of x-ray refractive single lenses, Microsystem Technologies 8 (2002), pp. 99 - 101
- [Zehe01] A. Zehender: Konstruktion einer Galvanikaufnahme für feststehende und rotierende Kathodenanordnung, Konstruktive Übung, IFMT, TU Berlin, (2001)